

Monographien

über

angewandte Elektrochemie

unter Mitwirkung von

Dr. E. Abel, Professor an der Technischen Hochschule, Wien. — H. Becker, Elektrochemiker, Paris. — Anson G. Betts, Elektrometallurg, Troy, N.Y. — Dr. J. Billiter, Wien. — Geheimer Regierungsrat Dr. W. Borchers, M. d. H., Professor an der Technischen Hochschule, Aachen. — J. Bronn, Chemiker, Rombach. — Geheimer Regierungsrat Dr. A. Classen, Professor an der Technischen Hochschule, Aachen. — Sh. Cowper-Coles, Elektrochemiker, London. — Dr. H. Danneel, Elektrochemiker, Genf. — W. Ebert, Ingenieur, Berlin. — Dr. J. Ephraim, Chemiker und Patentanwalt, Berlin. — Dr. G. Erlwein, Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske-A.-G., Berlin. — Dr. P. Ferchland, Chemiker und Patentanwalt, Berlin. — A. J. Fitz-Gerald, Niagara-Falls, New York. — Dr. J. F. E. Günther, Hütten-Ingenieur, Aachen. — Dr. F. Haber, Professor, Berlin. — Dr. O. Hoenigschmid, Prag. — Dr. M. Huth, Chemiker der Siemens & Halske-A.-G., Berlin. — J. B. C. Kershaw, F. I. C. Elektrochemiker, London. — Dr. M. Le Blanc, Professor an der Universität Leipzig. — Dr. R. Lorenz, Professor, Frankfurt a. M. — Dr. R. Lucian, Direktor von Solway & Co., Brüssel. — Dr. H. Mennicke, Elektrometallurg, Mannheim. — A. Minet, Paris. — Dr. A. Miotati, Professor am Kgl. italienischen Gewerbemuseum, Turin. — A. Moser, Dozent an der technischen Hochschule, Moskau. — Dr. B. Neumann, Professor an der Techn. Hochschule, Darmstadt. — Dr. K. Norden, Ingenieur, Berlin. — H. Nissensohn, Direktor bei der Aktien-Gesellschaft zu Stolberg und in Westfalen, Stolberg. — J. Nußbaum, Elektrochemiker, Wien. — Dr. W. Palmaer, Professor an der Technischen Hochschule, Stockholm. — Dr. F. Peters, Professor an der Königl. Bergakademie, Berlin. — Dr. W. Pfannhauser, Fabrikant, Leipzig. — R. Pitaval, Hütteningenieur, Paris. — Dr. P. Rehländer, Elektrochemiker, Charlottenburg. — Dr. J. W. Richards, Professor an der Lehigh-University, Bethlehem, Pa. — Dr. Roloff, Elektrochemiker, Hagen. — Dr. J. M. Schlöfker, Chemiker, Leipzig. — Titus Ulke, Elektrometallurg und Hütteningenieur, New York. — M. v. Uslar, Dipl.-Hütteningenieur der Siemens & Halske-A.-G., Berlin,

und anderer Fachgenossen

herausgegeben

von

Viktor Engelhardt,

Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske-A.-G., Berlin,
Direktor der Gesellschaft für Elektrostahlanlagen m. b. H., Berlin-Nonnendamm,
Dozent an der Kgl. Technischen Hochschule, Breslau.

XLIII. Band.

Halle a. S.

Verlag von Wilhelm Knapp

1912

Die elektrolytische Alkalichloridzerlegung mit festen Kathodenmetallen

herausgegeben von

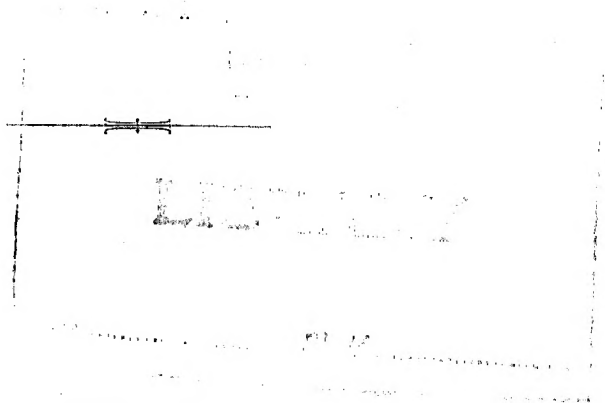
Dr. Jean Billiter

Privatdozent an der Universität Wien

II. Teil

Beschreibung ausgeführter Anlagen usw.

Mit 52 Abbildungen im Text



Halle a. S.

Verlag von Wilhelm Knapp

1912

(9)

1254

631.21
NOV. 43

Vorwort zum II. Bande.

Während der I. Band dieses Werkes die Zusammenstellung der in das umgrenzte Gebiet schlagenden deutschen, britischen und amerikanischen (U. S. A.) Patente nebst einer kurzen Diskussion derselben enthielt, soll in diesem II. Bande vor Augen geführt werden, wie die tatsächlich ausgeführten Zellentypen und Anlagen aussehen, wie sie betrieben werden, welche Ergebnisse sie liefern usf.

Alle die verschiedenen, praktisch betriebenen Anlagentypen bis ins Detail zu beschreiben, war, schon mit Rücksicht auf den vorbestimmten Umfang des Werkes nicht möglich, auch widersprach er dem Wunsche der Besitzer mancher jüngerer Anlagen, daß alle Einzelheiten ihres Betriebes in einer Publikation preisgegeben würden. Es fand daher nur eine Anlagentyp eine so ausführliche Beschreibung, eine Griesheim-Elektron-Anlage.¹ (Der betreffende Teil dieser Monographie stammt aus der Feder des Herrn Dr. B. Scheid). Im übrigen war ich bemüht, die Beschreibung durch Beifügung von Zeichnungen und Photographien möglichst anschaulich zu gestalten.

Eingehendere Erörterungen der Theorie und der Methodik mußten mit Rücksicht auf den beschränkten verfügbaren Raum unterbleiben, sie konnten es, da die kurze theoretische Einleitung des I. Bandes die Richtlinien wiedergibt, eine ausführliche Darstellung aber in meinem Lehrbuche enthalten ist.²

September 1912.

¹) Die Gründe die für diese Wahl maßgebend waren, sind auf Seite 10 angegeben.

²) Die elektrochemischen Verfahren der chemischen Großindustrie von J. Billiter, W. Knapp, Halle a. S. 1910.

Inhaltsverzeichnis.

Vorwort	Seite V
Allgemeines	I
Einteilung der verschiedenen Zellentypen	7
Beschreibung verschiedener Anlagen usw.	11
Ia. 1. Das Griesheim-Elektron-Verfahren (Bearbeitet von Dr. B. Scheid)	11
Geschichtliches	11
Der Zersetzungsraum	13
Station zur Herstellung der Elektrolytflüssigkeit	23
Maschinen- und Dynamohaus	24
Eindampfer	46
Betriebsführung in der Eindampfstation	58
Verdampfen und Verschmelzen der Dicklauge	62
Chlorkalkfabrik	70
Gestehungskosten des Chlorkalks	103
2. Verfahren Outhenin Chalandre	108
Ib. Diaphragma-Zellen mit vertikaler Anordnung, in welchem der Elektrolyt von der Anode zur Kathode bewegt wird	111
1. Verfahren Hargreaves-Bird	111
2. Abänderungen der Hargreaves-Bird-Zelle	120
a) Zelle Moore, Allen, Ridlon, und Quincy	120
b) Die Townsend-Zelle	121
3. Die Mc. Donald-Zelle	128
4. Die Finlay-Zelle	133
5. Sonstige Zellenkonstruktionen	135
Verfahren und Apparate mit horizontaler Anordnung	136
IIa. Zellen mit horizontalen Diaphragmen, welche den Anodenraum völlig abschließen und mit Kathoden, die unter dem Diaphragma den Anoden parallel an- geordnet sind	136
Vor- und Nachteile der Verwendung stehender und liegender Dia- phragmen	136
1. Verfahren Le-Sueur	138
2. Zelle Carmichaels	141
3. Verfahren Billiter (Siemens-Billiter-Zelle)	145
Die Herstellung der Salzlösung und der Kalkmilch	152
Die Elektrolyseurbatterie	154

	Seite
Die Umformerstation	155
Die Absorptionseinrichtung	156
Die Vakuum-Verdampfanlage	157
Das zweite Stockwerk	160
IIb. Zellen ohne Diaphragmen, bei welchen die Kathoden unter den Anoden, seitlich versetzt, angeordnet sind	162
Das Glockenverfahren und seine Vorläufer	162
IIc. Zellen ohne Diaphragmen, mit Kathoden, die unterhalb der Anoden angeordnet und einzeln mit Gasschirmen bedeckt werden	171
1. Verfahren Johannis	171
2. Zelle Beins	172
3. Billiter (Billiter-Leykam)-Zelle	172
Herstellung der Salzlösung	174
Elektrolyseuranlage	175
Absorptionsanlage	178
Verdampfanlage	180

Die Technik der elektrolytischen Chlor-alkalizerlegung mit festen Kathoden.

Allgemeines.

Je nach dem Umfang der Produktion und je nach der Konstruktionstypen der verwendeten Zellen variiert die Größe der einzelnen Elektrolyseure innerhalb weiter Grenzen. Während man ursprünglich in vielen Betrieben kleine Zellen von einigen 100 Amp. Stromkapazität anwendete, wählt man jetzt in Anlagen mittlerer Größe gerne die Stromkapazität solcher Elektrolyseure, welche mit Diaphragmen ausgerüstet sind, so hoch, daß die Anlage nur eine Reihe von Zellen besitzt, so daß man mit bloß einem Bäderkomplex arbeitet und nicht mehr mit mehreren Zellenblöcken oder -batterien, die erst parallel geschaltet werden müssen. Für jede Konstruktion von Diaphragmen-Zellen gibt es aber immerhin eine Größe, deren Überschreitung praktisch nicht geboten scheint. Während Zellen mit Quecksilberkathoden noch in der Größe von 12000 Amp. gebaut werden, bietet die Konstruktion von Diaphragmenzellen, deren Stromkapazität 4000 bis 6000 Amp. überschreitet, meistens schon Schwierigkeiten. Das Ausschalten einer Einheit solcher Größe zwecks Instandsetzung, Reinigung, Reparatur usw. fällt schwerer ins Gewicht, so daß es sich bei der Installation von Anlagen, deren Produktion so groß ist, daß sie nicht durch eine Serie von Zellen mit 4000 bis 6000 Amp. Stromkapazität bestritten werden kann, empfiehlt, die Zellenreihen in zwei oder mehrere Blöcke von kleineren Zellen zu unterteilen, die dann parallel geschaltet werden. Die kleinsten Einheiten besitzt wohl das Glockenverfahren, dessen einzelne Zellen weniger als 100 Amp. Strom aufnehmen; sie werden aber dadurch vergrößert, daß man viele Zellen in einem gemeinsamen Bad vereinigt.

Die Badspannung der einzelnen Zellen variiert zwischen 3,0 und 5,2 V.; nur in seltenen und einzelstehenden Fällen, nämlich

dann, wenn äußerst billige überschüssige Kraft zur Verfügung steht, arbeitet man mit höheren Spannungen. In der Regel ist deshalb die Spannung niedriger und zwar bis zu 40% niedriger als bei Zellen, die mit Quecksilberkathoden ausgerüstet sind. Die Größe der Badspannung richtet sich nach dem inneren Widerstand der Zelle (Widerstand des Diaphragmas und Länge der Strombahnen) und nach der Höhe der Stromdichte, nach der Badtemperatur und nach der Natur der verwendeten Elektroden. Der elektrische Widerstand und die Haltbarkeit der einzelnen Diaphragmentypen wird im folgenden bei der Besprechung der einzelnen Systeme seine Erörterung finden. Auch die Temperatur, bei welcher in den einzelnen Zellentypen gearbeitet wird, wird im folgenden in jedem einzelnen Falle besprochen werden. Für die Rentabilität des Betriebes ist es meist vorteilhaft (siehe I. Teil, Seite 4 ff.), die Temperatur, bei der die Elektrolyse vor sich geht, möglichst hoch zu wählen.

Die Wahl der Elektroden hat auf die Zellenspannung großen Einfluß. Platinelektroden weisen hohe Überspannung auf (siehe I. Teil, S. 11) und werden für Diaphragmazellen nur mehr ganz ausnahmsweise angewendet. Ihr größter Vorteil besteht darin, daß sie vom elektrolytisch entwickelten Sauerstoff nicht angegriffen werden. Diesen Vorzug sollen aber auch die Magnetitelektroden teilen, welche von der chemischen Fabrik Griesheim-Elektron hergestellt und verwendet werden (siehe I. Teil, Seite 145 ff.); aber auch die Magnetitelektroden bieten nur dann Vorteile, wenn anodisch relativ viel Sauerstoff entwickelt wird, also in Zellen, die mit Stromausbeuten von weniger wie 90% arbeiten und (wegen des relativ großen elektrischen Widerstandes dieser Magnetitelektroden) nur in Zellen, die mit relativ niederen Stromdichten (höchstens rund 300 Amp. pro Quadratmeter Diaphragmenfläche) belastet werden.

In der überwiegenden Mehrzahl der Zellenkonstruktionen, die mit rund 90% Stromausbeuten oder gar mit höheren Ausbeuten arbeiten, werden daher noch weiterhin Anoden aus Retortenkohle, Kunstkohle oder aus künstlichem Graphit verwendet. Wegen ihres geringen Gestehungspreises verwendet man vorzugsweise dann Anoden aus Kunstkohle bzw. Retortenkohle, wenn sie noch einer ziemlich schnellen Zerstörung unterworfen sind; in den Zellen, die aber mit mehr wie 90% Stromausbeute arbeiten, wählt man fast ausschließlich künstlichen Acheson-Graphit als Elektrodenmaterial.

Was die Form der Anode betrifft, gelangen die Eisenoxyd-elektroden ausschließlich in Form runder Stäbe zur Verwendung. Elektroden aus Kunstkohle besitzen meist Plattenform und laufen in einen dünneren Schaft aus. Für große Bäder mit vertikaler Anordnung werden aber auch Elektroden von kompliziertem Gefüge aus Retortenkohle hergestellt, indem man eine größere Anzahl kleinerer Stücke zu einer großen Elektrode vereinigt. Auch der künstliche Graphit wird meistens in Plattenform verwendet, manchmal auch in Form prismatischer Blöcke; nur bei einer Zellenkonstruktion (Townsend) in Form eines Gefüges, bei welchem eine größere Anzahl von Platten zu einem festen Ganzen verbunden werden.

Der Vollständigkeit halber sei hier auch auf die Bleisuperoxyd-Elektroden verwiesen, die man etwa nach den D.R.P. Nr. 140317, 206320, 207257 usw. herstellen kann, die aber für die Chloralkalizerlegung kaum in Betracht kommen.

Je nach der gewählten Badspannung werden 20 bis 35 Bäder resp. Badkomplexe in Serie geschaltet. Stellt man diese in zwei Reihen derart auf, daß sie der vom gemeinsamen Generator gelieferte Strom in einer U-förmigen Bahn durchfließt, so spart man an Kupfer für die Rückleitung und hat eine übersichtliche Anordnung.

Solche Bäderblöcke werden vorteilhafterweise von je einer Dynamo gespeist, doch trifft man in der Technik — besonders dort, wo kleinere Einheiten Verwendung finden — auch Anordnungen, in welchen zwei oder mehrere solcher Blöcke von einem Generator gespeist werden und ein System bilden.

Je höher die Spannung der Dynamos, desto sorgfältiger sind die Bäder zu isolieren, um Erdschlüsse zu verhüten. Die Gefahr der Erdschlüsse ist bei den verschiedenen Systemen verschieden groß (je nach der Art des Abführens der Laugen, nach dem Grade des Dichthaltens der Bäder usw.); sie ist gering, wenn jede Effloreszenz von Salzen ausbleibt, größer im entgegengesetzten Falle. Stets ist es vorsichtig, die Bäder auf einzelnstehende, gemauerte Stützen unter Zwischenschaltung von Glas- oder Porzellanisolatoren (event. auch Steinzeug, glasierte Tonziegel usw.) ruhen zu lassen. Aus gleichem Grunde sollte der Laugenabfluß stets so angeordnet werden, daß die Lauge nicht in geschlossenem Strahl in die Sammelleitung abfließt, sondern daß dieser Strahl abgerissen wird. Man trifft es da und dort an, daß die Laugen unter Vermittlung isolierender Röhren (Ton, Steinzeug, Glas) in gemeinsame eiserne Sammelleitungen abgeführt werden; doch ist diese Art der Isolation eine

äußerst mangelhafte, weil die Flüssigkeitsfäden in den Rohren die Leitung übernehmen. Vorzuziehen ist es, die Laugen in offenem, abgerissem Strahle abfließen zu lassen, dies ist auch übersichtlicher und erleichtert die Betriebskontrolle.

Für die Zuführung der Speisesalzlösung (in manchen Anlagen auch von Wasser), zur Ableitung von Lauge (event. auch teilweise erschöpfter nachzusättigender Anodenlösung), von Chlor und meist auch von Wasserstoff (in vielen Fabriken läßt man letzteren frei in die Luft entweichen), ferner zur eventuellen Heizung der Bäder, muß jede Anlage mit einem ausgedehnten Rohrleitungsnetz ausgerüstet sein, dessen praktische Anordnung für die Betriebsführung wichtig ist.

In der Regel leitet man die Gase (Chlor und Wasserstoff) vom Bade aufwärts in Sammelleitungen, die Laugen unter den Bädern oder an der Seite (oft in offenen Rinnen) und führt zweckmäßigerweise die Speiseleitung über die Bäder und versieht sie mit Abzweigungen, die bis nahe an die Bäderdeckel herabreichen.

Um Leitungen von den Bädern getrennt zu halten, Isolationsfehler usw. nach Möglichkeit zu verhindern, die freie Bewegungsmöglichkeit im Bäderraum nicht einzuschränken usw., ist es empfehlenswert, weite Kanäle unter den frei und nicht zu tief aufgestellten Bädern vorzusehen, die zur Aufnahme der Leitungen dienen, leicht zugänglich sind und nur an den Übergängen durch Bretter bedeckt werden, die weit genug von den Leitungen abstehen.

In diese Kanäle verlegt man auch die Stromleitungsschienen und läßt sie darin auf Porzellanköpfen ruhen. Es ist dies eine Anordnung, die ich in mehreren großen Fabriken angetroffen habe und die sehr zweckmäßig ist.

Arbeitet man mit Bädern von hoher Stromkapazität, so erhalten sie ihre Stromzufuhr durch mehrere getrennte Schienen, deren jede 500, höchstens 1000 Ampères führt. Die Schienen laufen dann in entsprechenden Abständen, werden in gleichen Abständen zur Höhe der Bäderdeckel hinaufgebogen (resp. bei Anordnung über den Bädern herabgebogen) und sie werden meist mit einem sternförmigen Drahtkomplex verbunden, der den Strom durch einzelne Drähte zu den Elektrodenköpfen (resp. Röhren bei Platinelektroden) führt, oder sie gehen in Schienen über, die über die Deckel laufen und von denen der Strom rechts und links durch Drähte abgeleitet und verzweigt wird.

Von Bad zu Bad wird der Strom in den einzelnen Blöcken von den Kathoden des einen zu den Anoden des nächsten Bades

geführt. Auch dabei ist es praktisch, die Schienen hinab und dann wieder herauf (oder umgekehrt) zu führen, um der Bedienungsmannschaft die Möglichkeit einzuräumen, von allen Seiten am Bade arbeiten zu können; ist dies aus Raummangel nicht möglich, oder legt man Wert darauf, möglichst wenig Kupfer zu investieren, so stellt man die Bäder mit ihrer Schmalseite aneinander und verbindet sie durch entsprechend kurze Schienen. Der Kathodenanschluß erfolgt in den meisten Fällen direkt an der äußeren Badwand, die fast durchgehends aus starkem Eisenblech besteht, doch muß man in gewissen Fällen von dieser einfachen Schaltungsart Abstand nehmen.

Schaltet man ein Bad zwecks Reinigung oder Reparatur aus, so kann man den Strom durch die äußere eiserne Wand des ausgeschalteten Bades zum nächsten Bad führen. Wenn das Leitungsnetz unter zu hoher Spannung (220 Volt) liegt, ist diese Maßregel im Interesse der Arbeiter zu verwerfen, man hilft sich dann mit beweglichen oder anmontierten Ersatzschienen oder Kabeln. Um den Betrieb der übrigen Bäder beim Ein- und Ausschalten nicht zu stören, ist es wichtig, eine Anordnung zu treffen, bei welcher die Umschaltung mit wenigen Handgriffen bewerkstelligt werden kann.

Schraubenkontakte sind in Betrieben, in denen mit Chlor gearbeitet wird, der Ausbildung störender Kontaktwiderstände ausgesetzt, Quecksilberkontakte sind wegen der leichten Handhabung bei jeder Änderung des Stromweges bequem, doch werden beim Ein- und besonders beim Ausheben der Strombügel leicht anhaftende Quecksilbertropfen verspritzt. Man kann die Kontakte dadurch schützen, daß man die Atmosphäre im Bäderraum möglichst chlorfrei hält. Sorgfalt beim Abdichten aller Zuführungen durch die Bäderdeckel, der Deckel selbst und der Chlorleitungen ist dazu in erster Linie zu üben, aber auch bei sorgfältigster Verkittung aller Fugen wird der Bäderraum mit einem penetranten Chlorgeruch erfüllt, wenn man im Bade mit geringem Überdruck arbeitet. Trotz alles Abdichtens beschlagen sich dann doch alle freiliegenden Metallteile, selbst gestrichene Metalle mit Grünspan und der längere Aufenthalt im Bäderraum ist ohne Atemschutz gesundheitsschädlich. Hingegen bleibt die Atmosphäre rein, wenn man, bei guter Abdichtung, in den Bädern mit geringem Minderdruck (1 bis 2 mm Quecksilberdruck sind völlig ausreichend) arbeitet, der ja unschwer durch schwaches Absaugen des Chlors erzeugt wird. Hierbei wird bei ungenügender Abdichtung freilich leicht Luft in die Bäder ge-

saugt, die sich mit dem Chlor vermenzt, aber für die Darstellung von Chlorkalk oder von Bleichlaugen ist ein mäßiger Luftgehalt des Gases nicht von Schaden, und nur wenn das Gas verflüssigt werden soll, muß man die Luft möglichst fernhalten. Bei guter Abdichtung kann man aber bei 1 bis 2 mm Minderdruck 97- bis 98prozentiges Chlorgas gewinnen, das sich leicht verflüssigen läßt.

Auch die Kathodenräume sind abzudichten oder wenigstens zu bedecken, weil die Wasserstoffblasen kleine Laugentropfen mitreißen, die sich in der Atmosphäre verteilen, zum Husten reizen usw.

Zum Verkitten der Fugen verwendet man Zement- oder Asphaltkitt, Ölkitt, oder Teer-Tonkitt, dem man häufig Asphalt oder dgl. beimengt. Ein dichter zähflüssiger Teer ist meistens geeignet, das beigemengte Pulver (Schamottmehl, Ton) muß sehr fein gemahlen sein, mit gutem Erfolge habe ich feines Schwerspaspulver (blanc fixe) verwendet.

Die Materiale, die zur Herstellung der Bäder dienen, sind naturgemäß nicht immer dieselben, am häufigsten findet gegenwärtig Zement oder Eisenbeton Verwendung, er wird meist in genietete Eisenblechwannen eingestampft und wird manchmal noch innen ausgekacheln. Bei guter Bearbeitung ist der Zement gut haltbar und dicht; Bäder aus Granit oder Sandstein finden gleichfalls Verwendung, von Steinzeug ist man abgekommen, fast durchgehends auch von Schiefer (wegen des höheren Preises und des Abblätterns).

Die Deckel stellt man aus Zement her, oder aus Eisen (Gußeisen) mit Zementschutzdecke, Glas (Spiegelglas, Drahtglas) oder Schiefer.

Jede Bäderanlage ist mit einer Lösestation verbunden, in der die Speisesalzlösungen bereitet, event. gereinigt und geklärt werden. Eine Ausnahme hiervon bilden nur die wenigen Fabriken, die in der glücklichen Lage sind, über natürliche Sole zu verfügen. Auf die Herstellung und Reinigung der Lösungen wird im folgenden näher eingegangen werden.

Fast immer dient das Chlor zur Darstellung von Chlorkalk resp. von Bleichlösungen. Größere Anlagen, die mit mehreren Bädernsystemen arbeiten, verbinden jedes Badersystem mit einem gesonderten System von Chlorkalkkammern. Beim Erkalten in den Leitungen setzt das feuchte Chlorgas Wasser ab; die Leitungen werden deshalb mit Fall angelegt und es sind Wassersäcke vorzusehen.

Einteilung der verschiedenen Zellentypen.

Man kann die verschiedenen hierher gehörigen Zellentypen in fünf Gruppen einteilen:

I. Zellen mit vertikaler Anordnung der Diaphragmen und der Anoden:

- a) Zellen, in denen die Elektrolyse im ruhenden Elektrolyten durchgeführt wird;
- b) Zellen, in welchen der Elektrolyt während der Elektrolyse von der Anode zur Kathode bewegt wird.

II. Zellen mit horizontaler Anordnung der Anoden:

- a) Zellen mit horizontalen Diaphragmen, welche den Anodenraum völlig abschließen, und mit Kathoden, die unter dem Diaphragma den Anoden parallel angeordnet sind;
- b) Zellen ohne Diaphragmen, bei welchen die Kathoden zwar tiefer als die Anoden, aber nicht direkt unter denselben, sondern seitlich versetzt angeordnet sind;
- c) Zellen ohne Diaphragmen, mit Kathoden, die unterhalb der Anode angeordnet und einzeln mit Gasschirmen bedeckt werden.

ad Ia. Die Ausbeute ist bei diesen Zellen relativ niedrig, die erzielbare Ätzhalkonzentration ebenfalls. Von den hierher gehörigen Zellentypen haben sich nur solche einbürgern können, bei welchen Diaphragmen von großer Lebensdauer Verwendung finden. Solche Diaphragmen besitzen relativ großen elektrischen Widerstand, die Zellen können daher innerhalb der ökonomisch anwendbaren Badspannungen nicht mit sehr hohen Stromdichten belastet werden. Die Zellen erfordern relativ viel Bedienung, besonders dann, wenn sie periodisch geleert und gefüllt werden müssen.

Der Hauptrepräsentant dieser Zellentypen ist der Elektrolyseur Griesheim-Elektrons.

ad Ib. Bei diesen Zellen kommen nur durchlässigere Diaphragmen zur Anwendung. Das Diaphragma steht auf der einen Seite mit schwach saurer, chlorhaltiger, auf der anderen Seite mit alkalischer Lösung in Berührung. Da es noch keine Diaphragmen-substanz gibt, welche gleich beständig ist gegen saure wie alkalische Lösungen, besitzen alle hierher gehörigen Diaphragmen relativ geringe Lebensdauer. Die Zellen müssen deshalb zeitweise zum Auswechseln der Diaphragmen außer Betrieb genommen werden. Die Stromausbeuten, welche mit diesen Zellen erzielt werden

können, und auch die, bei gleicher Stromausbeute erreichbaren Alkalikonzentrationen sind wesentlich größer (siehe I. Teil, S. 3 ff.) als bei den Zellen des Typus **Ia**. Die Zellen erfordern im Betrieb relativ viel Bedienung.

Die Hauptrepräsentanten dieser Zellentypen sind die Elektrolyseure nach Hargreaves-Bird und nach Townsend. Eine Mittelstellung zwischen den Elektrolyseuren des Types **Ia** und **Ib** nimmt die Zelle McDonalds ein.

Einen Vorzug der Zellentypen **Ia** und **Ib** bildet ihr relativ geringer Raumbedarf.

ad II. Bei allen Zellen mit horizontaler Anordnung lassen sich relativ hohe Stromausbeuten bei relativ hoher Alkalikonzentration erzielen. Bei allen hierher gehörigen Zellen wird der Elektrolyt während der Elektrolyse von der Anode zur Kathode bewegt und erschwert dadurch das Andringen der Hydroxylionen zu den Anoden. Sämtliche hierher gehörigen Zellen nehmen aber bei gleich großer Produktion unter vergleichbaren Umständen (gleiche Betriebsspannung usw.) eine größere Bodenfläche ein, als die Zellen mit vertikaler Anordnung.

ad IIa. Die Diaphragmen stehen beiderseits mit alkalischen Lösungen in Berührung. Da es ausgezeichnete Diaphragmenmaterialien gibt, die vollständig alkalibeständig sind, besitzen die Diaphragmen lange Lebensdauer.

Die Durchflußgeschwindigkeit der Lösung durch diese Zellen, also die Alkalikonzentration hängt von der Größe des hydrostatischen Druckes, also von dem Niveaustand der Lösung im Bade ab. Die Durchlässigkeit des Diaphragmas nimmt mit der Zeit etwas ab; Niveaustand und Speiselösungszufuhr müssen daher (genau so wie bei den Zellentypen **Ib**) fortlaufend kontrolliert werden. Die Zellen erfordern eine regelmäßige Bedienung, die aber bedeutend geringer ist als bei den Zellen der Type **Ib**. — Die Lebensdauer der Diaphragmen und der Anoden ist größer als bei **Ib**. Die angewendete Salzlösung muß genau so wie bei **Ia** und **b** sorgfältig gereinigt werden, weil sich die Poren der Diaphragmen sonst mit der Zeit verstopfen.

Hauptrepräsentant dieser Zellentypen ist der ältere Elektrolyseur Billiters (Billiter I, auch Siemens-Billiter-Zelle genannt). An älteren Zellen, die hierher gehören, sind noch die Le Sucurs und Carmichaels zu nennen.

ad IIb. Die Zellen dieses Types sind mit keinem Diaphragma ausgerüstet. Der Niveaustand des Elektrolyten kann sich nicht

ändern, weil der Elektrolyt frei durch die Zelle fließt. Verunreinigungen der Salzlösungen führen Trübung der Lösungen herbei, welche sich zum Teile auf dem Zellenboden abcheiden, zum Teile mit dem Elektrolyten ausfließen. Die Zellen erfordern so gut wie gar keine Bedienung, ihre Installierung muß aber mit peinlicher Sorgfalt gesehehen, die Inbetriebsetzung erfordert besonderes Sachverständnis. Einen Nachteil bildet es ferner, daß die Zellen nur für kleine Stromkapazitäten gebaut werden können, so daß man für größere Produktionen eine sehr große Anzahl kleiner Einheiten in Betrieb stellen muß und daß die Stromdichten bei gleicher Spannung kleiner sind. Die Stromausbeuten sind bei gleicher Alkalikonzentration resp. die Alkalikonzentration bei gleicher Stromausbeute etwas geringer wie bei den Zellen **IIa** und **IIc**.

Den einzigen Repräsentanten dieser Type, der technische Verwendung findet, bildet das sogenannte „Aussiger Glockenverfahren“.

ad IIc. Bei diesen Zellen kommen keine Diaphragmen, sondern vorzugsweise völlig stromdurchlässige und gasundurchlässige Membranen in Anwendung, welche dem Strom überhaupt keinen nennenswerten Widerstand entgegensetzen. Bei gleicher Badspannung ist deshalb die Stromdichte eine höhere wie bei den Zellen **IIa** und **IIb**. Die Membranen stehen beiderseits mit alkalischer Lösung in Berührung, werden also gleichfalls nicht angegriffen. Schwankungen des Niveaustandes der Badlösungen können ebensowenig vorkommen wie bei **IIb**, weil die Badlösung frei abfließt, ohne erst durch ein Filterdiaphragma durchzutreten. Verunreinigungen, welche die Salzlösungen enthalten, fallen wie bei **IIb** zu Boden; die Perioden ununterbrochenen Betriebes sind deshalb ebenso wie bei **IIb** außerordentlich lang; eine Bedienung der Zellen fällt gänzlich weg.

Einen Vorteil der Typen **IIb** und **IIc** bildet der Umstand, daß man die Zellen ohne weiteres ausschalten und zu beliebiger Zeit ohne weiteres einschalten kann, ohne daß ein lästiges Entleeren der Zellen nötig wäre, ohne daß Zellenteile (z. B. Diaphragmen) während der Außerbetriebstellung schadhaft werden können usf. Diese Zellen eignen sich daher event. auch für bloßen Tagesbetrieb oder für bloßen Nachtbetrieb usf., letzteres besonders für kleine Anlagen von Selbstverbrauchern von Chlor.

Der einzige Repräsentant dieser Zellentypen, welcher technische Verwendung gefunden hat, ist der neuere Elektrolyseur Billiters (Billiter II, auch Billiter-Leykam-Zelle genannt).

In diese Gruppe fällt auch die Zelle Johanns, welcher die Kathodenstäbe mit gasabführenden Rinnen bedeckt, die aber strom- undurchlässig sind; diese Zelle reiht sich der Type IIb an.

Der Gang der Elektrolyse und der weiteren Fabrikationsphasen dürfte am besten durch die genauere Beschreibung einer ganzen Anlage in allen ihren Teilen vor Augen geführt werden können. Eine solche Beschreibung soll daher an erster Stelle im Folgenden Platz finden.

Als Beispiel eines Verfahrens habe ich das Griesheim-Elektron-Verfahren wegen seiner historischen Bedeutung, auch wegen seiner großen Verbreitung gewählt. Ich glaubte, daß es dabei von Vorteil sein würde, einem erfahrenen Praktiker, der selbst durch mehrere Jahre, wenn auch schon vor einiger Zeit, einen solchen Betrieb geleitet hat, Herrn Dr. B. Scheid, für die Schilderung dieses Verfahrens das Wort zu geben, zumal da nur ein Praktiker, der selbst in einer Griesheim-Anlage tätig gewesen ist, die Einzelheiten dieses Verfahrens und der betreffenden Einrichtungen kennen kann.

Bei der Besprechung der anderen Verfahren wird sich mir dann Gelegenheit bieten, auf Neuerungen und Verbesserungen der einzelnen Fabrikationsphasen hinzuweisen, welche die letzten Jahre gebracht haben.

Beschreibung verschiedener Anlagen für elektrolytische Alkalichloridzerlegung usw.

I. Das „Griesheim-Elektron-Verfahren“.

Bearbeitet von Dr. B. Scheid.

Geschichtliches.

Die Anfänge dieses Verfahrens reichen auf den bekannten Elektrometallurgen C. Hoepfner zurück, der in den Jahren 1882 bis 1883 auf der „Duisburger Kupferhütte“ im Auftrage eines ad hoc gebildeten Konsortiums Versuche zur elektrolytischen Zerlegung von Kochsalz, und zwar auf feurig-flüssigem Wege, jedoch mit großem Mißerfolg anstellte. Die Versuche wurden dann von dem Laboratoriumschef der „Hütte“ A. Breuer mit wässrigem Elektrolyten fortgesetzt und führten im Winter 1884/85 zu der Entdeckung der Durchlässigkeit eines speziell zubereiteten Zementdiaphragmas für den Ionentransport, welche unter Nr. 34888 vom 27. Mai 1885 als D. R. P. der Firma Matthes & Weber, Duisburg, patentiert wurde. Da auf dieser Erfindung das ganze Elektrolysiervorgehen von „Elektron“ basiert, so sei der großen Wichtigkeit halber auf den Wortlaut der Patentschrift (Bd. I, S. 135) hingewiesen.

In Wirklichkeit wird aber die Herstellung nicht genau nach der Vorschrift des Patentbesitzers: auf 1000 Teile Zement 720 Teile Kochsalzlösung von 24° Bé. und 320 Teile Salzsäure von 20° Bé. gchandelt, sondern die Mengenverhältnisse sind etwas anders. Das Patent wurde im Jahre 1890 mit ca. 500000 *M* bewertet. — Mit dieser Erfindung war wohl die Grundlage, keineswegs jedoch die Apparatur für das Elektrolysiervorgehen geschaffen; es bedurfte noch großer und gewaltiger Anstrengungen, um eine geeignete Badkonstruktion zu finden. Um Fertigstellung einer solchen haben sich die „Chemische Fabrik Griesheim“ — in deren Räume Mai 1885, nach dem Ausscheiden des A. Breuer aus den Diensten des Konsortiums, die Versuchsanlage verlegt worden war — bzw.

deren Leiter Direktor J. Stroof und vor allem aber die Beamten der Firma: ein inzwischen verstorbener Baumeister, ferner Oberingenieur Parnicke sowie Direktor Jul. Lang, große Verdienste erworben. Ende der 80er Jahre erfolgte dann, nachdem die Konstruktion für die Bäderanlage und die Eindampferei ausgearbeitet worden war, die Gründung der Gesellschaft: „Elektron, Aktiengesellschaft“, mit dem Sitze in Griesheim, der die „Chemische Fabrik Griesheim“, die Herren J. Weber, Duisburg, J. C. Ertel, Hamburg, G. Kunheim, Berlin, und J. Stroof angehörten, und die dann die erste kleine Anlage mit ca. 400 PS. in Griesheim 1890 errichtete, welche dann 1892 verdoppelt und kurze Zeit später auf den Normaltypus der „Elektronanlagen“, d. h. auf ca. 2100 PS. vergrößert wurde. Im Jahre 1893 wurde dann eine ebensolche Normalanlage in Bitterfeld errichtet und 1895 eine zweite der gleichen Dimension ebenfalls dort. Während diese Anlagen nur Chlorkalium zersetzten, erfolgte dann der Bau von Anlagen in Cuise-Lamotte (Frankreich) und Flix (Spanien), welche Kochsalz zerlegten, darauf der Bau einer Anlage in Slaviansk (Rußland). Außerdem erbaute die „Badische Anilin- und Soda-Fabrik“ Mitte der 90er Jahre auf ihrem Terrain in Ludwigshafen eine Anlage für Kochsalz-Elektrolyse, so daß zurzeit insgesamt, einschließlich der von „Elektron“ umgebauten Anlagen der „Elektrochemischen Werke“ in Bitterfeld und Rheinfelden, — welche ursprünglich mit Diaphragmen und Asbestplatten, die durch Glasstäbe gehalten wurden, arbeiteten, aber nur eine tiefschwarze Lauge lieferten, — ca. 33 000 PS. nach dem Elektronverfahren arbeiten. Inzwischen war im Sommer 1898 die Vereinigung der „Gesellschaft Elektron“ mit der „Chemischen Fabrik Griesheim“ perfekt geworden, welche seitdem „Chemische Fabrik Griesheim-Elektron“ firmiert.

Das „Elektronverfahren“ wird in der Weise ausgeführt, daß in der Zersetzungsanlage die Chlorkaliumlösung durch Gleichstrom zerlegt wird, worauf das eine Produkt: die Ätzkalilauge auf 50grädige Lauge eingedampft und diese event. weiter auf 91 prozentiges festes KOH verschmolzen wird, während das gasförmige Chlor in die Chlorkalkkammern geleitet und dort in Chlorkalk umgewandelt wird. Es sind demgemäß 4 Fabrikationsstadien zu unterscheiden bzw. 4 Stationen zu besprechen, in denen die 4 verschiedenen Phasen ausgeführt werden, nämlich: 1. der Zersetzungsraum, 2. der Eindampfraum, 3. der Schmelzraum und 4. die Chlorkalkfabrik.

Der Zersetzungsraum.

Die Normaltype einer „Elektronanlage“ umfaßt 3 Systeme à 30 Bäder, in Summa also = 90 Bäder, welche räumlich in Reihen von je 15 Bädern angeordnet sind, so daß also 6 Reihen resultieren, während in elektrischer Hinsicht je 30 Bäder hintereinandergeschaltet sind und von je einer Dynamo mit ca. 110 Volt und ca. 2500 Ampères mit Gleichstrom versorgt werden. Da ein Bad ca. 3,5 bis 3,8, im Mittel = 3,65 Volt Spannung verbraucht, so wären für 1 System in maximo, wenn alle Bäder in Betrieb wären, — was aber niemals vorkommt, — $30 \times 3,65 = 109,5$ V. erforderlich; infolge der Unterbrechung der Elektrolyse bei ca. 6,5% KOH-Gehalt ist aber einerseits 1 Bad in jedem System ausgeschaltet, das entweder geleert oder mit frischer Chlorkaliumlösung beschickt wird, andererseits aber auch stets 1 Bad in Reparatur, sei es, daß Zellen ausgewechselt werden, sei es, daß eine vollständige Neubesetzung mit Zellen stattfindet, so daß man im Mittel mit je 28 Bädern eines Systems in dauerndem Betrieb rechnen kann. 28 Bäder à 3,65 V. erfordern aber 102,2 V. Spannung zwischen den Leitungsschienen der Endbäder 1 und 30; dazu kommt der Spannungsverlust in der Kupferleitung mit ca. 3 V. und der für 27 Übergangswiderstände mit durchschnittlich ca. 0,1 V. zwischen je 2 Bädern, so daß insgesamt ca. 108 bis 110 V. Spannung an den Schienen des Schaltbretts nötig sind. In elektrotechnischer Hinsicht sind also die Bäder in Serie geschaltet, während die 12 Zellen, welche das Bad selbst bilden, parallel zueinander geschaltet sind. Behufs Vermeidung von Verlusten durch Erdschluß würde es vielleicht rationeller sein, wenn je 2 Bäder parallel zueinander geschaltet, und solcher je 2 parallel geschalteter Bäder mit den nächsten 2, ebenfalls untereinander parallel geschalteten Bädern, in Reihe geschaltet wären, da dann eine elektromotorische Kraft am Schaltbrett gemessen von nur: $\frac{28 \times 3,65}{2} = 51,1$ V. + 2 V. + 2,7 V., in Summa von ca. 56—57 V. zum Betriebe eines Systems genügte; allerdings müßte dann eine Dynamo von doppelter Stromstärke, also mit ca. 5000 Amp. verwandt werden, was aber dem Dynamobau heutzutage keine Schwierigkeit mehr bereitet.

Badkonstruktion: Die Bäder bestehen aus viereckigen Kästen aus ca. 2,5 mm dicken, genieteten Eisenblechen, die durch Winkel- und Flacheisen verstärkt sind; ein Bad ist ungefähr ca. 4,8 m lang und ca. 3,8 m breit. Zum Füllen mit der Elektrolytflüssigkeit, dem

Chlorkalium, trägt es auf seiner oberen Seite einen Tontrichter; zum Ablassen der ca. 6,5 prozentigen KOH-Lauge, mit noch ca. 25 bis 20 % KCl-Gehalt, dient ein Stutzen am Boden, der über einer gußeisernen Rinne mündet und mittels Hahn absperrbar ist. Außerdem hat das Bad an seiner unteren Seite noch 2 Stutzen: der eine dient für den Eintritt des Abdampfes von den Compound-Maschinen (welche die Dynamos treiben) in das, der Länge nach, im Bad liegende Heizrohr von ca. 500 mm Durchmesser. An seinen Kopfsenden ist dieses Heizrohr verschlossen und mittels Winkel und Lasehe an die beiden Kopfsenden des Bades angenietet, es läuft aber nicht in der Längsachse des Bades, sondern im Winkel zu derselben. der zweite Stutzen dient für den Austritt des Kondenswassers. Außerdem münden unter dem Bade noch von oben, aus dem Raume über der Bäderlauge, Rohre, welche den Wasserstoff abführen. Es sind dies nach unten gebogene, eiserne Rohre, welche, unter Zwischenschaltung eines Tonstutzens, an eine gemeinsame Rohrleitung, zur Abführung des Wasserstoffs in große Reservoirs, angeschlossen sind. Daraus ergibt sich, daß in dem unter den Bädern sich hinziehenden gemauerten Kellergang folgende Leitungen verlegt sind: 1. die offene Ablaufrinne für die elektrolytische Badflüssigkeit; 2. eine Abdampfleitung von dem Maschinenhaus, zur Bäderheizung dienend; 3. eine Kondenswasserleitung zur Entfernung des Kondensates; 4. die Leitung zur Abführung der gewaltigen Wasserstoffmengen.

Die Verbindung des Bades mit diesen Leitungen: der Abdampf- und Kondenswasserleitung, wird durch Tonrohre, mit Kragen oder Wulst, vermittelt, die mittels Gummidichtungen abgedichtet sind, das Ganze dem Zweck dienend, Erdsehluß möglichst zu vermeiden, welcher Zweck aber nur sehr unvollkommen erreicht wird, wie weiter unten ausgeführt werden wird.

Auf der oberen Seite ist das Bad der Länge nach in zwei kongruente Hälften geteilt, durch Doppel-T-Eisen, die ihrerseits zur Aufnahme der 6 Anodenzellen in jeder Hälfte des Bades, je 12 nach oben offene Krageneisen tragen, in deren je zwei sich je eine Anodenzelle mit ihren nach unten offenen U-Eisen hineinlegt. Im übrigen ist das Bad oben mit Eisenblechen abgedeckt, so daß nach Einsetzen der 12 Zellen das Bad nach außen vollständig abgeschlossen ist. Zur Kontrolle des Standes der Elektrolytlauge trägt jedes Bad, an der Längswand nach dem Bedienungsgange zu, einen oben offenen eisernen Stutzen, der mit der Badflüssigkeit kommuniziert.

Die Anodenzelle: Die ältere, im großen zuerst ausgeführte Konstruktion, unterscheidet sich von der späteren, seit dem Jahre 1892 ausnahmslos angewandten dadurch, daß die Zelle nur eine

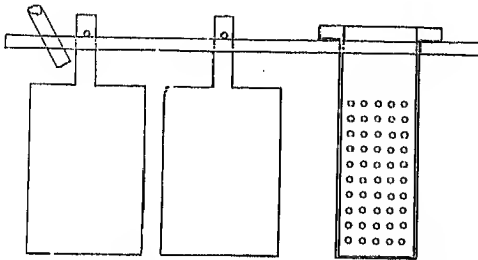


Fig. 1. Ältere Zellenkonstruktion; Zelloberdeckel mit 2 Anoden.

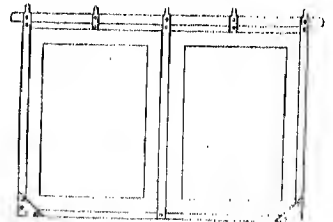


Fig. 2. Zelle mit Zementdiaphragmen ohne Deckel.

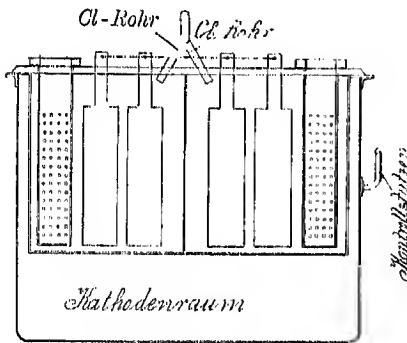


Fig. 3. Fülltopf und Chlorstutzen.

Reihe von Kohlenelektroden enthielt, wodurch letztere elektrolytisch doppelseitig wirkten, während bei der neueren Konstruktion in jeder Zelle: 2 Reihen Elektroden vorgesehen sind, die natürlich an den einander zugewandten Seiten elektrolytisch unwirksam sind; Fig. 1, 3, 4 und 5 geben die bei den verschiedenen Typen wieder.

Im Hinblick auf die in der Zersetzung an den Kohlen sich bildende große Kohlensäuremenge, welche die Chorkalkfabrikation bezüglich des Ausbringens hochgrädigen Chlorkalks und der Haltbarkeit äußerst ungünstig beeinflusst, war die erstere Konstruktion mit

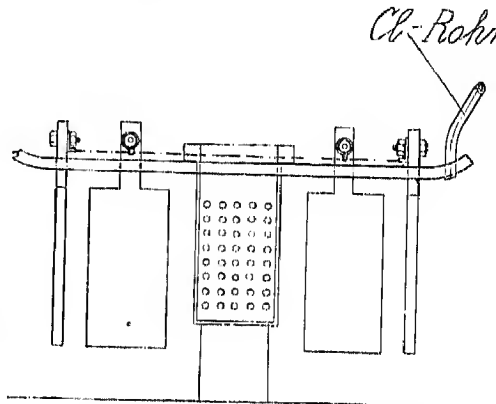


Fig. 4. Neue Zellenkonstruktion, Ansicht eines Zelloberdeckels mit 6 Kohleanoden, Fülltopf und Chlorrohr.

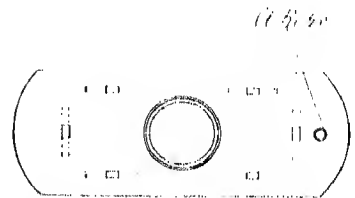


Fig. 5. Grundriß eines Zelloberdeckels.

einer Anodenreihe unbedingt vorzuziehen, da die dem Angriff des verdünnten Sauerstoffs (und auch des Chlors) ausgesetzte Kohlenoberfläche, und damit auch die Bildung von Kohlensäure, weit geringer war, als bei der neueren zweiten Konstruktion, bei der die Kohlenmasse nur mit etwa der Hälfte elektrolitisch wirksam, dagegen mit ihrer ganzen Masse chemisch angreifbar ist, weshalb die zweite keine Verbesserung gegen die ältere Konstruktion bedeutet, zumal da auch die Belastung der Kohle bei ca. 200 Amp. pro Zelle auch bei nur 2 Anoden nicht eine unzulässig hohe, sondern im Verhältnis zu der in der Elektrotechnik angewandten, eine niedere ist. Es ist ja auch bekannt, daß der chemische Angriff nicht mit der zunehmenden Stromdichte in gleichem Maße wächst, weshalb bei einem Drittel der Kohlenoberfläche nach Type 1 die CO_2 -Bildung kaum etwa die Hälfte der bei Type 2 erzeugten betragen wird.

Jede Anodenzelle des neueren Typs bildet einen viereckigen, länglichen Kasten: ca. 1,1 lang, 0,75 m breit, 1 m hoch, dessen Gerüst zunächst in Eisenkonstruktion aus 4 Eckwinkeln, 4 Längswinkeln und 4 Verbindungsstücken zusammengesetzt und vernietet wird. Außerdem erhalten die so hergestellten Kästen noch je eine Verbindungsleiste auf jeder Längsseite von oben nach unten, die einmal zur Verstärkung dient, dann aber auch dazu bestimmt ist, die Auflageflächen für die 2 Zementdiaphragmen abzugeben, deren je 2 auf jeder Längsseite, und je eine auf jeder Schmalseite des Kastens, eingesetzt werden. Dieses Eisengerüst wird nun vollständig mit Zement bekleidet, in der Weise, daß es in einen geschlossenen, etwas größeren, oben natürlich offenen Kasten eingesetzt wird, so daß nur ein geringer Zwischenraum zwischen beiden bleibt. Die 2 Längs- und Schmalseiten, welche zur Aufnahme der 6 Diaphragmen dienen sollen, werden mit je 2 eisernen, geschlossenen Schablonen, die mittels Schrauben und Zwingen in das Eisengerüst von innen und außen angepreßt werden, — so daß zwischen je 2 Schablonen ein leerer Raum bleibt —, nach innen und nach dem Außenkasten zu abgeschlossen; die Herstellung ähnelt der von den Metallgießern bei Anfertigung ihrer Formen angewandten Methode. Der Zwischenraum zwischen beiden Kästen wird nun mit Zement ausgegossen, wobei alle Eisenteile des Kastengerüsts mit Zement völlig bekleidet werden, so daß sie dem Angriff des Chlors während der Elektrolyse entzogen sind, während die durch die Schablonen gebildeten Aussparungen frei von Zement bleiben. Man läßt den Zement drei Tage erhärten, alsdann werden nach Entfernung der

Schablonen die 6 Diaphragmenplatten in die Aussparungen eingesetzt und mit Zement verschmiert, worauf der ganze, so erhaltene, allseits abgeschlossene, oben offene Anodenkasten sorgfältig mit Zement ausgefugt wird und alle Undichtigkeiten nachgeschmiert werden. Der Kasten wird endlich in einen Wasserbehälter behufs Auslaugens des der Diaphragmenmischung zugesetzten Kochsalzes und der Salzsäure gestellt und darin längere Zeit belassen, nebenher wird der Deckel mit den 6 Anoden angefertigt.

Der Deckel besteht aus 4 einem U ähnlich geformten Krageneisen, dessen offene Seite nach unten gekehrt ist und sich in die nach oben offenen Krageneisen der Baddecke einlegt; letztere laufen der ganzen Länge nach in eine Flacheisenlasche, behufs Aufschraubens auf die oberen Winkel des Kastens, aus. Das aus den 4 Krageneisen mit Flach-eisen und Laschen zusammen-genietetete Deckelgerüst wird unter Aussparung für die 6 Anoden und den Fülltopf für das feste Chlorkalium mit Zement ausgegossen, so daß eine planparallele, flache Platte mit Öffnungen entsteht, in welche die 6 Anoden — welche auf Unterlagen gestellt werden, bis der Zement erhärtet ist — mit ihrem Ansatz einzementiert werden, und zwar so, wie Fig. 4 u. 5 zeigt. Die Kohleanoden haben folgende Dimensionen: ca. 60 cm lang, mit Ansatz ca. 72 bis 73 cm lang, ca. 30 cm breit und ca. 6 bis 8 cm dick; der obere Ansatz ist ca. 13 cm lang und ca. 6 bis 8 cm breit.

Nach dem Abbinden des Zements wird der Deckel auf die Flacheisen der Kastengerüste aufgeschraubt und die nunmehr äußerlich fertige Zelle mittels Flaschenzugs in das Bad eingesetzt, worauf die Fugen in den Krageneisen des Bades gut mit Asphaltkitt verdichtet werden. Für den Asphaltkitt wird feinstgemahlene Schamotte in kochenden Teer eingetragen und zwecks Erhöhung des Verflüssigungspunktes dieser Masse noch Asphalt zugesetzt, im Winter ca. 5 %, im Sommer ca. 10 %. Der Fülltopf zum KCl-Nachfüllen wird in die Mitte des Deckels zwischen die 4 Anoden der Längsseiten eingesetzt und ebenfalls mit dem Kitt gut abgedichtet; behufs guter Auflage auf dem Zement des Deckels hat der Fülltopf oben einen Kragen, der ca. 5 cm allseitig über den Zement übergreift. In seiner unteren Hälfte und dem Boden ist der Topf mit zahlreichen Löchern von ca. 5 mm Durchmesser versehen, um der Badflüssigkeit den Zutritt zum festen Chlorkalium zu gestatten und dieses nach und nach aufzulösen. Da das Gewicht des Topfes plus Salzgewicht — jedes Bad erhält alle 24 Stunden zweimal eine Nachfüllung von KCl — für den Zementdeckel zu

groß wäre, zumal derselbe ja noch auch die 6 Anoden zu tragen hat, deren Gewicht allerdings größtenteils durch die sie ganz umgebende Anodenlauge der Zelle kompensiert wird, so erhält jede Zelle in der Mitte einen aus Steingut bestehenden, ungelochten Untersatz, auf den sich der ebenfalls aus glasiertem Steinzeug bestehende Fülltopf aufsetzt, so daß der Deckel ziemlich entlastet ist.

Jede Kohle trägt im oberen Teile des Kopfes, d. i. des Ansatzes, eine horizontale Bohrung. Sie dient zur Aufnahme einer eisernen Schraube, die an beiden Enden mit Gewinde und mit zwei Muttern versehen ist. Die Bohrung wird mittels einer Legierung von Weißmetall und Wismut (ca. 45 % Zinn, 50 % Blei und 5 % Wismut) ausgegossen (behufs guter Stromleitung resp. Verminderung des Übergangswiderstandes), nachdem zuvor Unterlagscheiben auf die Schraubenbolzen aufgezogen worden sind. Auf jeder Seite der Kohle, also zwischen Mutter und Kohle, wird ein kupfernes Band von ca. 40 mm Breite und 2 mm Dicke von Anode zu Anode geführt, so daß jeder Kohlenansatz von zwei Kupferbändern (die mittels der Muttern an die Unterlagscheiben angepreßt sind) umschlossen wird, die ihrerseits zu den Hauptkupferschienen über die Mitte des Bades führen, an die sie mit Schraube, Unterlagscheibe und Mutter angeschlossen werden. Bei einer Stromstärke von 2500 Amp. in jedem System kommen also auf jede der 12 Zellen ca. 208 Amp. Bei einer wirksamen Oberfläche der Kohle von $0,6 \times 0,3 \text{ m} = 0,18 \text{ qm}$ — da jede Kohle nur einseitig wirksam ist — berechnet sich für $6 \times 0,18 \text{ qm} = 1,08 \text{ qm}$ und 208 Amp. pro 1 qdm Anodenoberfläche eine Stromstärke von ca. 2 Amp., welche Belastung gering zu nennen ist.

Als Kathode dienen 1. zwischen je 2 Zellen angeordnete Eisenbleche, welche durch angenietete Flacheisen, die ihrerseits wieder an den eisernen Boden- und Deckelblechen des Bades angeschraubt sind, gehalten werden, 2. die Badwandungen selbst, die den Anoden der Endzellen und den Anoden der einen Kopfseite der Zellen direkt gegenüberstehen, 3. angenietete Eisenbleche, welche den Anoden der andern Kopfseite von der Mitte des Bades aus gleichfalls gegenüberstehen (letztere kommen zu den zwischen den Zellen angeordneten Blechen senkrecht zu stehen und laufen der Längsachse des Bades parallel).

Auf diese Weise steht jeder wirksamen äußeren Kohlenfläche eine wirksame Kathoden-Eisenfläche gegenüber und vermittelt den Stromübergang in möglichst geringer Entfernung; letztere beträgt von Außenkohle einer Zelle bis zur Außenkohle der benachbarten Zelle

ca. 20 cm, so daß also die Entfernung der Anode bis zur Kathode ca. 10 cm ausmacht, wogegen sie bei den beiden Endzellen 1 und 6 von Anode bis zur Badwandung ca. 12 bis 13 cm betragen wird. Die Belastung pro 1 qdcm Kathodenoberfläche ist natürlich weit geringer, kaum $\frac{1}{5}$ der Belastung der Anodenoberfläche, also nur ca. 0,3 bis 0,4 Amp. pro 1 qdcm (diese Oberfläche läßt sich nur schwer berechnen, da nicht leicht einwandfrei festzustellen ist, welche Teile der Bleche und Badwandungen als Kathodenflächen tatsächlich wirksam sind). Der positive Strom geht von der Kohle durch die Flüssigkeit zu den Kathodenblechen und von diesen durch die Laschen und Schrauben zur Badwandung, in der er sich in zwei, an der einen Kopfseite des Bades angebrachten Vorsprüngen sammelt, die als massive, eiserne Nocken ausgebildet sind und die Kontakte bilden, mit welchen die 2 Schienen des nächsten Bades fest verschraubt und verlötet sind. Trotzdem ist der Übergangswiderstand an diesen Stellen häufig groß, falls die Kontakte nicht ganz in Ordnung sind, so daß zuweilen ein Spannungsabfall von 0,15 bis 0,25 V. an diesen Nocken auftritt.

Zur Ableitung des an den Anoden entwickelten gasförmigen Chlors dient ein kurzer, in den Zement des Deckels einzementierter Tonstutzen, an den sich ein $1\frac{1}{2}$ zölliges Glasrohr anschließt, das mit dem Stutzen durch Leinwandstreifen, die in Teer mit ca. 10 bis 15 % Asphaltzusatz gekocht sind, gasdicht verbunden ist und seinerseits wieder durch geteerte Leinwandstreifen an die Bleistutzen der Hauptchlorleitung aus Blei von 90 mm Durchmesser, die der ganzen Länge nach über jeder Bäderreihe (15 Bäder) liegt, angeschlossen ist. Jede Bleileitung führt das Chlor von 15 Bädern ab und da 2 Reihen = 30 Bäder ein zusammengehöriges System bilden, so werden je 2 Bleirohrleitungen à 90 mm Durchmesser zu einer Hauptchlorleitung von 120 mm Durchmesser vereinigt, die das Gas dem betreffenden zugehörigen Kammersystem der Chlorkalkfabrik zuführt. Es entsprechen daher den 3 Systemen der Zersetzung auch 3 Chlorkalk-Kammersysteme, die räumlich voneinander getrennt sind und ihr Gas vollständig getrennt erhalten, so daß, wenn eine Störung in einem Systeme der Zersetzung eintritt, nur das zugehörige Kammersystem davon betroffen wird.

Der sekundär, an den Kathoden durch Wasserzersetzung des Kaliummetalls nach: $2K + 2H_2O = 2KOH + H_2$, stürmisch sich entwickelnde Wasserstoff wird durch vom oberen Teile des Bades nach unten abgehende gebogene Rohre nach der unter jeder Bäderreihe im Keller liegenden, eisernen Rohrleitung abgeführt,

die, wie auch die Rohre der anderen 5 Reihen, in ein gemeinsames eisernes Reservoir mündet, aus dem er, nach Berieselung des aufsteigenden Gasstromes mit Wasser, zur Zurückhaltung der mitgerissenen Bäderlauge, in einen eisernen Schornstein ins Freie entweicht. Rationeller wäre die Ableitung des H-Gases direkt nach oben, ähnlich der des Cl-Gases; der dann durch Belichtung etwa möglichen Explosion von Chlorknallgas im Falle eines Durchbruches von Anodenzellen in das Bad und dem damit erfolgenden Übertritt von Chlorgas aus der Zelle in den Kathodenraum würde man durch Anwendung von Tonrohren vorbeugen können, wenn man nicht genietete, hartgelötete Blechröhren für die Ableitung des Wasserstoffs verwenden wollte. Auch zur Vermeidung der ziemlich häufigen Knallgasexplosionen bei Einfall von direktem Sonnenlicht auf die oben erwähnten Glasrohre bei defekten Zellen würde sich der Ersatz derselben durch Tonrohre empfehlen, die mindestens ebenso gut und so leicht mit den Tonstützen der Zellen und den Bleistützen der Hauptchlorleitung verbunden werden können wie die Glasrohre, wodurch zugleich auch Verletzungen der Arbeiter durch die zerbrechlichen Glasrohre, wie sie häufig vorkommen, ausgeschlossen würden.

Seitdem der elektrolytische Wasserstoff bei der Luftschifffahrt so große Verwendung findet, wird er mit Gasometer unter Unterdruck angesaugt. Er wird von der Kathode schnell fortgeführt und in mehrstufigen Kompressoren auf ca. 125 bis 150 Atm. in Stahlflaschen komprimiert. Um welche täglichen Mengen es sich dabei handelt, ergibt sich aus der Erwägung, daß in einer Normalanlage mit 3 Dynamos im Betrieb ca. 2000 cbm dieses Gases erhalten werden können, zu deren Transport ca. 400 Flaschen à 5 cbm Wasserstoffinhalt nötig sind. Sämtliche Elektronanlagen wären imstande, täglich ca. 35000 bis 40000 cbm H₂, entspr. = 7000 bis 8000 Flaschen auf 150 Atm. komprimierten Gases, zu liefern, das, abgesehen von den Kosten der Kompression und des Einfüllens in die Stahlflaschen mit ca. 5 Pf. pro cbm (ohne Amortisation und Verzinsung der Flaschen und ohne Generalunkosten), im übrigen kostenlos als Nebenprodukt abfällt! —

Wie schon bemerkt, leiten je 2 kupferne Leitungsschienen mit einem Gesamtquerschnitt von ca. 1040 qmm den Strom von den 2 Nocken eines Bades zum nächsten Bad, indem eine Schiene rechts von der Mitte, die andere links davon an den Kopfenden der Zellen vorbeigeführt wird, so daß die Kupferbänder jeder Zelle leicht an die an ihr vorbeilaufende Schiene, welche zu diesem Zwecke gelocht ist, mittels kurzer Schrauben mit Unterlegscheiben

und Mutter angeschlossen werden kann. Bei einer Stromstärke von ca. 2500 Amp. in jedem System beträgt also die Belastung ca. 2,4 Amp. pro 1 qmm Kupferleitung — eine relativ starke Belastung —, da man bei elektrotechnisch richtig dimensionierten Leitungen über eine Belastung von allerhöchstens 1,5 Amp. in Starkstrombetrieben nicht hinauszugehen pflegt (gewöhnlich belastet man den qmm nur mit 1 Amp.).

Die Leitungsschienen liegen der ganzen Länge des Bades nach auf diesem auf, von der eisernen Baddecke durch Porzellanrollen, auf denen sie ruhen, gut und hinreichend isoliert. Die Ausschaltung eines Bades aus dem Stromkreise geschieht durch Kurzschluß mit dem nächsten Bad bzw. eigentlich richtiger ausgedrückt, durch Kurzschluß des betreffenden auszuschaltenden Bades in sich, indem die 2 Schienen eines Bades auf die Nocken desselben Bades heruntergedrückt und mittels eiserner Klammern und Holzkeilen auf diesen festgehalten werden.

Diese höchst primitive und rohe Art der Kurzschlußbildung erfordert ziemlichen Kraftaufwand seitens des „Leercers“, der die Bäder von der gebildeten Ätzkalilauge zu entleeren und mit frischer Chloralkiumlösung zu füllen hat und diese Prozedur der Holzkeileintreibung zwischen Klammern und Schienen nur mit einem kolossalen Verbrauch von Holzkeilen bewerkstelligen kann. In elektrotechnischer Hinsicht läge es nahe, diese Ausschaltung der Bäder etwas eleganter mittels Hebelumschalters zu bewirken, bei dem das Bad im Nebenschluß läge und bei offenem Hebel in den Stromkreis eingeschaltet wäre, während es bei geschlossenem Umschalter ausgeschaltet wäre. Diese einfache Anordnung würde die Leerung von 3 Bädern pro Schicht mehr ermöglichen, wodurch der KOH-Gehalt leicht auf maximal ca. 5,5 % gehalten werden könnte anstatt jetzt 6,5 bis 7 Volumenprozent KOH in der fertigen Kathodenlauge.

Jedes Bad wird von 4 Pfeilern aus Mauerwerk getragen, auf denen oben, behufs Isolation von der Erde, zunächst ein Sockel aus glasierter Steinszeugmasse ruht; darauf folgt eine doppelte Lage von Asphaltpappe und dann ein Glasfuß; je zwei Glasfüße tragen nun einen eisernen I-Träger und zwei solche unter dem Bade seiner ganzen Länge nach hinlaufende I-Eisen tragen das Bad mit einer Zwischenebene von Holzbrettern. Wenn diese Isolation des Bades vom Erdboden noch als eben genügend bezeichnet werden kann, so wird diese Wirkung doch teilweise durch die großen Stromverluste paralyisiert, die einerseits beim Entleeren eines jeden Bades, also intermittierend auftreten und andererseits dauernd durch Effloreszenzen

von Lauge und Salz, die sowohl durch Undichtigkeiten des Bades an Nieten und Schraubenlöchern, als auch durch Überlaufen der Elektrolytflüssigkeit beim Füllen des Bades hervorgerufen, Kurz- bzw. Erdschluß des Bades mit der darunter liegenden Rinnen-, Kondenswasser- und Wasserstoffleitung verursachen. Dem Stromverlust beim Entleeren des Bades, wobei der Strom von dem eisernen Stutzen der unteren Badwand zu dem Flüssigkeitsstrahl und mit diesem direkt zu der darunter liegenden gußeisernen Rinne und damit zur Erde gelangt, könnte begegnet werden, indem einmal zwischen Auslauf des Stutzens und der zum Weitertransport der Lauge dienenden Rinne ein amphoraartiges Zwischengefäß aus Ton mit großem, kreisförmigem Überlauf, wodurch ein Abreißen des Flüssigkeitsstrahls zu erzielen

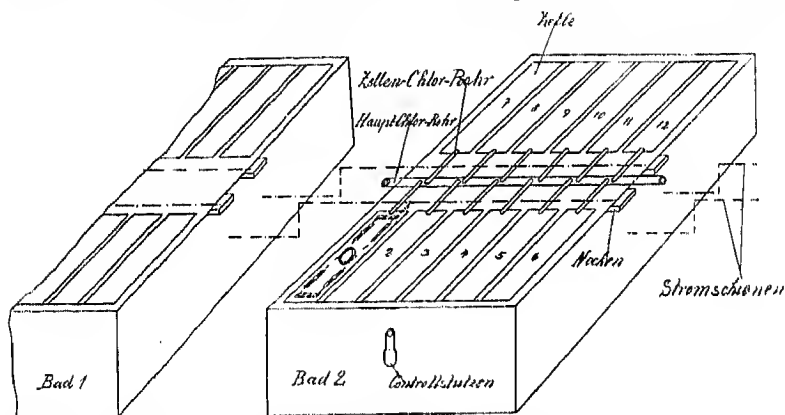


Fig. 6. Schematische Ansicht zweier Bäder neuerer Konstruktion mit 6 Kohle-
anoden in jeder Zelle und 12 Zellen pro Bad.

wäre, zwischengeschaltet würde, dann auch anstatt des eisernen Ablaufstutzens ein solcher aus Ton mit Wulst und Dichtung, der einen Gummischlauch mit Quetschhahn trüge, in der untern Badwand befestigt würde. Die Lauge gelangte dann aus dem Gummischlauch in das hohe Tongefäß, das isoliert aufzustellen wäre, während sie aus dem Tongefäß in ein unter diesem stehendes Sammelgefäß größeren Durchmessers kreisförmig überflüsse und alsdann durch eine Rinne oder Rohrleitung zu den Sammelreservoirien für die Bäderlauge weiter geleitet würde. Auf diese Weise könnte eine Unterbrechung des Flüssigkeitsstrahles sehr wohl erreicht werden.

Dem durch Effloreszenzen verursachten Erdschluß kann nur durch stetes Entfernen derselben abgeholfen werden, was sich jedenfalls weit mehr bezahlt macht, als das Putzen der Deckel und An-

streichen derselben mit verschiedenen Farben. Wenn dann noch die eiserne Kondenswasserleitung, die das Dampfwater aus den Heizrohren abführt, durch eine hölzerne Rohr- oder Rinnenleitung ersetzt wäre, so würden die Hauptquellen der Stromverluste durch Erdschluß der Bäder wenigstens wirksam verstopft, wenn auch nicht ganz beseitigt sein.

So sehr das Elektronverfahren nach der chemischen und mechanisch-technischen resp. apparatischen und maschinellen Seite hin ausgebildet ist, so muß hier doch konstatiert werden, daß die elektrotechnische Ausbildung des Verfahrens, wie man aus der hohen Schienenbelastung, den ungenügenden Maßregeln zur Verhütung von Erdschluß, der äußerst primitiven Art der Badausschaltung usw. entnehmen kann, etwas zu kurz gekommen ist, was offenbar daher rührt, daß wohl erstklassige Chemiker und Maschineningenieure, aber keine Elektrotechniker an der Ausbildung des Verfahrens beteiligt waren. —

Station zur Herstellung der Elektrolytflüssigkeit.

Obwohl diese Station räumlich mit der Eindampferlei verbunden ist, so möge sie doch hier abgehandelt werden, da sie dem Betrieb nach zur Zersetzung gehört, der sie ihr Ausgangsprodukt liefert. Diesem Zweck dienen 3 Lösungszyylinder von ca. 4,5 m Höhe und ca. 4 m Durchmesser, ca. 50 cbm, in Summa also ca. 150 cbm fassend, so daß sie den Tagesbedarf von 130 bis 135 cbm mehr als zu decken vermögen. Das zu lösende Chlorkalium wird in ein Paternosterwerk mit Grube eingeschaufelt, von diesem in eine über den Zylindern liegende Transportschnecke gehoben und nach Bedarf einem Zylinder, dessen Schieber, oben im Deckel, nach dem Schneckenstrog zu geöffnet ist, mittels der Schnecke zugeführt, nachdem er zuvor zu etwa $\frac{2}{3}$ mit heißem Kondenswasser von der Bäderheizung gefüllt worden ist. Nach dem Lösen des größten Teils des KCl wird dann der Zylinder vollends mit Wasser gefüllt und der Rest des Salzes durch ein Rührwerk in Lösung gebracht, worauf die fertige Lauge heiß ein spezifisches Gewicht von ca. 20° Bé, entspr. = ca. 24 Gewichtsprozent, d. i. = 28 Volumenprozent haben soll. Zur Herstellung eines Zylinders sind also ca. 14000 kg KCl erforderlich; behufs Klärung von mechanisch in das Salz gelangten Verunreinigungen, sowie von Gips und Eisenverbindungen, wird die Lösung mit freiem Gefälle durch eine Filterpresse aus Holz filtriert und gelangt dann durch eine eiserne Hauptrohrleitung von 4 Zoll Durchmesser in die Zersetzung mit Rohrleitungen von 2,5 Zoll

Durchmesser, deren je eine über einer Badreihe von 15 Bädern montiert ist und über jedem Bade einen Stutzen mit Hahn trägt, der über dem Tontrichter zum Füllen des Bades mündet. Die Zersetzung hat also im ganzen über den 6 Badreihen: 6 Chlorkaliumleitungen aus Eisen und darüber liegend $6 \times 2 = 12$ Bleirohrleitungen für die Abführung des Chlorgases. — Zwecks Heraushebens der verschlissenen und Einsetzens der neuen Anodenzellen läuft über je 2 Badreihen à 15 Bädern auf 2 Fahrbahnen, die durch I-Träger gebildet werden, welche auf eisernen Säulen ruhen, ein Laufkran mit Laufkatze, so daß jedes Bad rechts und links der 2 Bäderreihen in allen Richtungen bestrichen werden kann. Auch hier zeigt sich wieder die mangelhafte elektrotechnische Installation der Anlage, denn beim Herausheben der Zellen mittels Laufkatze und Flaschenzugs werden die Tragketten infolge Erdschluß vom Bäderstrom so durchflossen, daß sie oft rotglühend werden. Eine einfache Unterbrechung der Tragkette mittels Zwischenschaltung einer Porzellanbirne mit 2 um 90° versetzten Einkerbungen, deren eine oben und deren andere unten über die Birne laufen, so daß sie sich kreuzen, aber nicht berühren, und in die dann die 2 Kettenschleifen sich einlegen, — wie jedem Elektrotechniker bekannt ist, — würde diesen Mißstand dauernd beseitigen.

Die Zellendeckel tragen zum Zwecke des Heraushebens an jeder Seite des oberen Krageneisens je 3 Ösen, die an die Flacheisen der U-förmigen Eisen angenietet sind und die 6 kleinen Ketten aufnehmen, welche zu einem Tragrings führen, der seinerseits mit der Tragkette des Flaschenzugs verbunden ist.

Maschinen- und Dynamohaus.

a) Dynamos: Zur Erzeugung des erforderlichen Gleichstroms von je ca. 110 V. und ca. 2500 Amp., also ca. 275 Kw. Nutzleistung für jedes System, dienen 3 Nebenschlußdynamos, von Schuckert & Co., Nürnberg, geliefert, welche als Außenpolmaschine mit 8 Magnetpolen und Ringanker ausgebildet ist, an den ein ca. 1 m im Durchmesser haltender Kollektor mit 4 neutralen Zonen, also 8 Bürstenhaltern à 6 Bürsten = 48 Bürsten, angebaut ist. Genau beschrieben sind diese Maschinen in Kittlers „Handbuch der Elektrotechnik“ mit allen Maßen und allen Details, weshalb hier darauf verzichtet wird.

Zum notwendigen Verständnis mögen hier nur nachstehende Angaben folgen: Der Ankerwiderstand beträgt ca. $0,002 \Omega$; der Strom für die Schenkelerrregung hat in der Regel ca. 32 bis 35 Amp. Stärke, jedoch ist es möglich, von den den Magnetwicklungen

ständig vorgeschalteten Widerstandsspulen einige zu- oder abzuschalten, d. h. also die Magnete stärker oder schwächer zu erregen und damit die Ampèrezahl zu variieren. Obwohl die Dynamogestelle unten durchbrochen sind, d. h. eine große Aussparung haben, die es gestattet, aus dem unter den Dynamos befindlichen großen, durch Eisenkonstruktion mit Betondecke, gebildeten Gang stets Luft anzuziehen, weil die Dynamos stark saugend wirken, so ist der Effekt dieser Dynamokühlung doch sehr gering, weil die Luft in dem Gang bzw. der damit verbundenen unteren Kammer für die Kondensatoren der Dampfmaschinen, durch die, wenn auch isolierten, Dampfleitungen und die großen Kondensatoren selbst immer warm resp. an Sommertagen sehr heiß ist, so daß an den Magnetpolen häufig Temperaturen bis zu 70 bis 80° auftreten; daß solche Temperatur der Papierisolation der Dynamos auf die Dauer schädlich ist, beweisen die an Dynamos vorgekommenen Brandstellen resp. Kurzschlüsse, deren Behebung große Kosten verursacht. Bessern Erfolg hatte die Herstellung einer direkten Verbindung des Ganges mit der Außenluft mittels Durchbruchs der beiden Gebäudewände an den Enden des Ganges, so daß eine lebhafte Luftcirculation statthat, welche die Temperaturerhöhung stark herabzumindern geeignet war. Diese Erhöhung kann nicht auffallen, wenn man erwägt, welche große Energiemengen in der Ankerwicklung, dem Erregerstromkreis, durch Lagerreibung, Foucaultströme und Hysteresis verloren gehen resp. in Wärme umgesetzt werden, Verluste, die ca. 8 bis 9 % des Nutzstromes ausmachen. Bei einem solchen von 275 Kw. werden also ca. 22000 bis 25000 Watt in der Dynamo vernichtet, was nach Joule einer Wärmemenge von 5280 resp. 6000 Kalorien pro Sekunde entspricht, die durch die umgebende Luft abgeführt werden müssen. Die 22000 bis 25000 Watt setzen sich zusammen aus ca. 12000 bis 14000 Effektverlust in der Ankerwicklung, ca. 3300 Watt im Erregerstromkreis und ca. 7000 bis 8000 Watt Verluste durch Reibung, Wirbelströme und Hysteresis. Vorhanden sind in einer Normal-Elektronanlage 4 Dynamos, von denen 3 stets im Betrieb sind und die vierte als Reserve dient; jede bleibt 3 Tage ununterbrochen in Betrieb, worauf sie am Morgen des vierten Tages stillgesetzt wird und 24 Stunden außer Betrieb bleibt. Während dieser Zeit wird sie mit Preßluft von ca. 2 Atm. gründlich ausgeblasen, um sie von Staub und feinen Metallteilchen zu reinigen, vor allem wird aber der Kollektor, wenn nötig, abgeschmirgelt, gründlich ausgeblasen und mit feinstem Dynamoöl ganz schwach eingefettet, auch werden die Bürsten event. abgeschnitten.

und nachgefeilt. Die ausgeblasenen Kupferstaubmengen sind oft nicht unbeträchtlich und rühren natürlich von dem Bürsten- und auch Kollektormaterial her; selbstverständlich wird der Stillstand zur Reparatur der zugehörigen Dampfmaschine resp. zum Verpacken der Stopfbüchsen, etwaiger Nachstellung der Steuerung und der Luftventile, ausgiebig benutzt. 3 Dynamos sind mit den betreffenden Schienen des Schaltbretts fest verbunden und können nur durch den Ausschalter von den Badsystemen abgeschaltet werden; die Leitungen der vierten Dynamo jedoch sind so am Schaltbrett angeordnet, daß sie mit jedem der 3 Systeme in der Zersetzung verbunden werden können, was durch einen Mehrfachumschalter mit 3 Kontakten (außer dem Zuführungskontakt), erreicht wird, der auf das betreffende System an der Schalttafel geschaltet wird. Bemerkenswert ist an der Schaltung der 3 Dynamos nur, daß sie alle 3 den positiven Pol gemeinsam haben resp. daß alle 3 positiven Pole durch Querschienen leitend miteinander verbunden sind; welcher Vorteil hiermit verbunden sein soll, ist schwer einzusehen, vielmehr sollte man glauben, daß, wenn in einem System Erdschluß stattfindet, durch diese Schaltung auch die beiden anderen Systeme in Mitleidenschaft gezogen werden müßten. Die Abschaltung der Dynamos erfolgt durch sogenannte automatische Ausschalter, welche auf einen Minimalstrom, etwa 50 bis 100 Amp. eingestellt sind, so daß beim Unterschreiten dieser Stromstärke die magnetische Wirkung, mit welcher der gewissermaßen einen Anker bildende Hebel des Ausschalters festgehalten wird, durch Federkraft aufgehoben wird.

Alles in allem hat sich die Schuckertsche Konstruktion im Dauerbetrieb, bei nur einigermaßen sachverständiger Behandlung, ausgezeichnet bewährt, so daß wohl behauptet werden kann, daß es keine Starkstromdynamos der Konkurrenz gibt, welche den Schuckertschen, d. h. jetzt Siemens-Schuckertschen für elektrochemische Zwecke überlegen sind.

Leisten soll jede Dynamo normal a) 275 Kilowatt Nutzstrom, b) 22000 bis 25000 Watt Energieverlust, in Summe also 297 bis 300 Kilowatt, was einer Energieausbeute von ca. 91,6 % entspricht, wie auch eigens zu dem Zweck angestellte, mehrtägige Leitungsversuche bestätigt haben. Im Maximum kann jede Dynamo indes ca. 2800 Amp. bei ca. 112 V., also ca. 314 Kw. leisten, jedoch nicht bei Sommertemperatur!

In 28 Bädern können bei 2500 Amp. in 23,5 Stunden (wenn man täglich eine durchschnittliche Pause von $\frac{1}{2}$ Stunde für Seil-

auflegen auf die Transmission, Verpacken von Stopfbüchsen, Füllung von Schmiergefäßen, die nur im Stillstand gefüllt werden können usw. in Abrechnung bringt) an KOH erzeugt werden: $28 \times 2500 \times 23,5 \times 2,098 \text{ g} = 3441 \text{ kg}$, und in drei Systemen = 10353 kg 100 prozentiges KOH. In Wirklichkeit werden aber nur ca. 8400 kg erzeugt, was einer Ampèrestunden-Ausbeute von nur ca. 81% entspricht. Veranlaßt sind diese Verluste 1. durch Diffusion des KOH der Kathodenlauge in die Anodenzone, das sich dann in Kaliumhypochlorit bzw. begünstigt durch die hohe Temperatur — ca. 90 bis 94° je nach der Jahreszeit — des Bades sofort in Kaliumchlorat umwandelt, welches sich, als ziemlich schwer löslich, in der gesättigten KCl-Lösung kristallinisch ausscheidet, so daß es beim Reinigen der Zellen in großen Mengen aus dem Zellschlamm gewonnen werden kann, wenngleich auch ein Teil davon wieder in den Kathodenraum diffundiert, wo es durch den Wasserstoff im status nascendi sofort zu KCl reduziert wird. Diese Chloratbildung durch Diffusion bedeutet daher eine stetige Verlustquelle, gegen die es bei der Diaphragmenverwendung kein Heilmittel gibt; 2. geht neben der Chlorkaliumzersetzung selbst, infolge der für die Zersetzung des Wassers weit niedrigeren, erforderlichen Zersetzungsspannung, selbst wenn die Kathodenlauge auch noch ca. 20 bis 25% KCl enthält, stets eine gewisse Wasserzersetzung einher, welche natürlich die KOH-Ausbeute verringert; sodann beansprucht aus dem gleichen Grunde: der niedrigeren Zersetzungsspannung für das KOH, 3. ein gewisser Prozentsatz des bereits gebildeten KOH Strom, der daher in doppelter Menge aufgewendet werden muß, um die gleiche Menge KOH zu erzeugen; weiter wird 4. durch diese Wasser- und KOH-Zerlegung Sauerstoff an der Anode frei, der die Kohle zu Kohlensäure oxydiert, die nun teils gasförmig mit dem Chlorgas entweicht, teils mit diffundiertem KOH Pottasche bildet, um dessen KOH-Gehalt sich die Ätzkaliausbeute verringert; endlich geht 5. ein nicht unbedeutender Teil des Stroms durch mangelhafte Isolation und dadurch verursachten Erdschluß der Bäder verloren, so daß im Jahresdurchschnitt, selbst wenn das Hauptaugenmerk auf die stete Reinhaltung der Rohrleitungen und Rinnen unter den Bädern gelegt wird und die ganz und gar unrentable und unnötige Paradeaufmachung der Zellendeckel oben verschmäht wird, doch nicht über ca. 82,6% Stromausbeute erzielt wird! Die effektiv erzielte Chlorgasmenge ist noch geringer, denn nach $28 \times 2500 \times 1,323 \text{ g Chlor} \times 23,5 \text{ St.}$ müßten pro System 2176 kg Cl, in 3 also 6528 kg Cl pro Tag produziert werden. Da aber in den 3 Kammer-

systemen täglich nur ca. 13 800 kg Chlorkalk mit 35,5 % Cl fabriziert wird, was einer Cl-Menge von ca. 4900 kg entspricht, so bleibt auch bei Einsetzung von nur 81 % Stromausbeute eine nicht aufgeklärte Differenz zwischen der effektiven Cl-Ausbeute mit ca. 75 % und der effektiven KOH-Ausbeute mit 81 %! Nun ist es ja bei sorgfältiger Leitung des Chlorkammerbetriebes, besonders bei strikter Vermeidung größerer Cl-Verluste durch den direkten Kaminabzug der letzten Kammer, welche den Ausgang hat, möglich, etwa alle 10 bis 12 Tage eine Kammer in jedem System von 4 Kammern mehr zu leeren, als normal, d. h. also anstatt in 10 Tagen $3 \times 10 = 30$ Kammern à 4600 kg, deren 33 à 4500 kg zu leeren, so daß also in 10 Tagen effektiv 148 500 kg Chlorkalk mit 35,5 % Cl = 52 718 kg Cl erhalten werden können, was pro Tag 5272 kg Cl und einer Ausbeute von ca. 80,76 % entsprechen würde. Mit einem solchen Ausbringen kann jedoch im Jahresdurchschnitt nicht gerechnet werden, da diesem gemäß auf 100 kg KOH nur 167 kg, in maximo 170 kg Chlorkalk, auf tägliche 8400 kg KOH somit nur 14 000 kg, höchstens 14 280 kg, anstatt: 14 850 kg Soll bei Mehrleerung von 3 Kammern in 10 Tagen, entfallen!

Für jede der drei Dynamos ist an der Schalttafel je 1 Hitzdraht-Voltmeter, Meßbereich bis 150 V., ein Schuckertscher elektromagnetischer Stromanzeiger mit Spule und Eisenkern, Wage mit Gegengewicht, Meßbereich bis zu 3000 Amp., 1 automatischer Ausschalter und 1 Voltmeter-Umschalter vorgesehen, letzterer dazu bestimmt, einmal die Badspannung, dann die Klemmenspannung der Dynamos zu messen; bei der vierten Dynamo dienen die bezüglichen Instrumente der abgeschalteten Dynamo zur Anzeige. Hinter dem Schaltbrett finden sich in langen Serien die Widerstandsspiralen, welche dem Ankerstrom zu der Erregerwicklung vorgeschaltet sind; bei z. B. 108 V. Klemmenspannung der Dynamo beträgt die Klemmenspannung der Erregerwicklung nur ca. 80 Volt, so daß also ca. 28 V. in den Vorschaltwiderständen vernichtet werden müssen.

Behufs Sicherung der Dynamos gegen den Polarisationsstrom der Bäder, welcher bei ihrer gegenelektromotorischen Kraft, die pro Bad höher ist als die der gewöhnlichen Blei-Bleioxyd-Akkumulatorenzellen, momentan event. einen Stromstoß von 4000 bis 6000 Amp. und mehr aussenden kann, dienen ellipsoidisch ineinandergelegte Sicherungen aus Britanniametall. Die Stromzeiger sind natürlich durch die benachbarten Maschinen und Stromschienen dauernd sehr ungünstig beeinflusst, so daß sie meist 10 % und mehr falsch zeigen. Bei genauen Strommessungen, die von Zeit

zu Zeit zur Kontrolle nötig sind, müssen daher die Schienen einer Dynamo mit einem Reichsnormal von $0,0001 \Omega$ verbunden werden, wobei die Stromstärke mittels Milliampèremeter im Nebenschluß bestimmt wird.

b) Dampfmaschinen: Zum Antrieb der 4 Dynamos dienen vier direkt mit den Dynamos gekuppelte Compoundmaschinen in Tandemanordnung von Gebr. Sulzer, Ludwigshafen, deren Kurbelachse auf der einen Seite die Dynamo, auf der anderen ein großes Schwungrad von ca. 6 m Durchmesser trägt, obwohl die Dynamo mit ihrer Masse selbst schon als Schwungrad genügend wirken würde, so daß der Gleichförmigkeitsgrad der Maschinen effektiv ein sehr hoher ist. Die Maschine mit kleinem Zylinder, Receiver und großem Zylinder hat Ventilsteuerung, die durch Exzenter auf Klinken und Nocken betätigt wird in der bei Sulzer bekannten und bewährten Ausführung, so daß bei sachkundiger Behandlung, vor allem Nichteinmischung der dazu nicht kompetenten Chemiker, in einem Jahrzehnt Betriebsstörungen oder Reparaturen kaum jemals daran vorkommen. Da der Typus dieser Maschinen in den Handbüchern und Zeitschriften sehr häufig und eingehend beschrieben worden ist, genügt hier wohl eine Beschränkung auf die wesentlichsten Daten: Durchmesser des Hochdruckzylinders 500 mm, des Niederdruckzylinders 750 mm; gemeinsamer Hub 1050 mm, Tourenzahl 90; der Hochdruckzylinder ist für einen Admissionsdruck von 12 Atm. konstruiert. Normalleistung jeder Maschine: a) des kleinen Zylinders 250 PS. i., des großen 170 PS. i., in Summa 420 PS. i. und 380 PS. eff., entsprechend einem Wirkungsgrad von ca. 90,5 %, bei Leerlauf- und zusätzlicher Reibung von ca. 9,5 %;

Dampfverbrauch pro PS.-St. i. ca. 8,6 kg,

„ „ „ eff. „ 9,5 „

„ „ Kw.-St. ca. 14,2 „ (bei 670 Watt N.E.

pro 1 PS. el.). Wirkungsgrad des gesamten Maschinenaggregats: $90,5\% \text{ der Dampfmaschine} \times 91\% \text{ der Dynamo} = \text{ca. } 82,4\% \text{ N.E.}$ Vorstehende Zahlen verstehen sich für Betrieb ohne Kondensation; bei Betrieb mit Kondensation und etwas größerer Füllung des kleinen Zylinders kann die Leistung des letzteren auf ca. 290 PS. i., die des großen auf ca. 260 PS. i., in Summa auf ca. 550 PS. i. gebracht werden, bei einer Nutzleistung von ca. 503 PS. eff., entspr. ca. 91,5 % N.E., bei einem Leerlauf und zusätzlicher Reibung von ca. 8,5 %. Bei der Maximalleistung erhöht sich der N.E. des gesamten Aggregats dann auf ca. 84,5 bis 85 %, da außer der

Maschinenleistungs-Erhöhung auf 91,5 % N.E. auch die Nutzleistung der Dynamo auf ca. 92,5 bis 93 % ansteigt.

Es sind 2 Kondensatoren vorhanden, die durch Schubstangen von den über ihnen liegenden Kurbeln der Dampfmaschinen angetrieben werden, so daß stets 2 Maschinen zu gleicher Zeit mit Kondensation gehen können; es kann aber auch durch Umschalten von Ventilen jede der 4 Maschinen mit einem der Kondensatoren verbunden werden. Praktisch möglich ist jedoch nur dauernd der Betrieb einer Maschine mit Kondensation, wenn es nicht an Abdampf zum Betrieb der Eindampferi und der Bäderheizung mangeln soll, worauf weiter unten noch zurückzukommen sein wird. Die Füllungsänderung des kleinen Zylinders wird durch einfaches Heraus- oder Hereindrehen der Stangen bewirkt, welche das Einlaßventil betätigen; bei Verkürzen der Stangen öffnet sich das Ventil früher und umgekehrt. Ganz geringe Änderungen des Füllungsgrades können auch noch durch Verstellen der Luftventile bewirkt werden, wodurch diese schneller oder langsamer schließen und dadurch langsamer oder schneller dem Ventil sich auf seinen Sitz niederzulassen erlauben. Eine Tourenänderung wird durch Be- resp. Entlastung des Regulators erreicht; bei Mehrbelastung läuft die Maschine langsamer und umgekehrt. Daß die Dampfzylinder mit Dampfmantel versehen, sowie die Receiver, Kondensatoren und alle Frischdampfleitungen gut isoliert sind, versteht sich bei einer Firma vom Range der Gebrüder Sulzer von selbst.

Von den vier nebeneinander, in gleicher Höhe angeordneten Maschinenaggregaten können Maschinen Nr. 3 oder 4, unter Zwischenschaltung einer großen Rillenscheibe von ca. 5 m Durchmesser mit Seilbetrieb, die Haupt-Transmissionswelle antreiben, welche die Speisepumpen für die Kessel, die Vakuumpumpen für die 3 Eindampfsysteme, die Wasserpumpen für die Kondensation der Eindampfspfannen, den Kompressor für die Montejus resp. Druckfässer, die Vakuumpumpe für die Nutsche und die Pumpen für den Filterpressenbetrieb der Wasserreinigung, sowie der Rohwasserförderung in das hochliegende Reservoir, mittels Riemscheiben und Riemen in Tätigkeit setzt. Gewöhnlich muß eine der beiden Maschinen, indem sie eine Dynamo betreibt, zugleich auch noch die erforderliche Kraft für die Transmission: ca. 60 bis 70 PS. mit abgeben, was auch ohne Überlastung der Maschine gut möglich ist, da sie ja nur ca. 410 PS., einschließlich der 60 PS. dann aber in Summa 470 bis 480 PS. zu leisten hat. Es kann aber auch Maschine 3 oder 4 lediglich nur auf die Transmission arbeiten, so daß dann alle

4 Maschinen in Betrieb sind, was zeitweise vorkommen kann, wenn es aus irgendeinem Grund, z. B. nach Stillständen, bei Lieferungsverpflichtungen usw. wünschenswert erscheint, die Bäder mit höherer Stromstärke zu betreiben.

c) Kesselhaus: Zur Dampferzeugung dienen 4 Steinmüllerkessel von ca. je 300 qm Heizfläche, bestehend aus einem vorn und hinten in schmiedeeisernen Wasserkammern eingewalzten, schräg liegenden Röhrenbündel mit darüber liegenden, mit den Wasserkammern verbundenen Oberkesseln, die nicht eingemauert, aber vorzüglich isoliert sind. Die vordere Wasserkammer ist fest, die hintere beweglich auf Rollen gelagert, so daß der Kessel sich leicht ausdehnen kann. Die Reinigung der Rohre von Flugasche und Ruß erfolgt von der Vorder- und Hinterscite des Kessels mittels Dampfstrahl. Diese Kessel liefern ca. 20 bis 25 kg technisch trocknen Dampf bei einem Nutzeffekt von ca. 75 bis 80 %. Betreffs des Wasserumlaufsystems und der vorzüglichen Wasserzirkulation der Steinmüller-Kessel kann auf die betreffende Literatur verwiesen werden. Die Kessel sind auf 12 Atm. Überdruck konzessioniert, werden jedoch nur auf 11 Atm. beansprucht.

Da in einigen Elektronwerken, z. B. Bitterfeld, ausschließlich Braunkohlen grubenfeucht mit einem Wassergehalt von 45 bis 50% verfeuert werden, so war natürlich die Konstruktion eines Spezialrostes nötig, eines Treppenrostes für Halbgasfeuerung, der von der renommierten Firma auf diesem Spezialgebiet: Keilmann & Völker geliefert wurde. Die Beschickung der Roste geschieht dabei sozusagen automatisch, indem die mit der Luftbahn direkt von den Braunkohlengruben angefahrenen Wagen, von Hand auf eine Hängbahn bis über den Trichter des Kessels gefahren und in denselben entleert werden, so daß der Heizer nur durch richtiges Einstellen einer Klappe, die das sofortige Herabrutschen der ganzen Beschickung verhindert, sowie durch zeitweises Nachstoßen mit einer Stange, je nach dem Sinken des Manometers, mehr oder weniger Braunkohlen dem Rost zuführen kann. In einem großen und weiten Kanal unter dem Flur bzw. vor den Treppenrosten, der zugleich zum Abschlacken der Roste und Wegschaffen der Asche und Schlacke dient, kann er außerdem je nach Bedarf die Wirkung des Feuers verstärken oder schwächen durch Reinigen der einzelnen Treppenstufen und verstärkten Luftzutritt, so daß ein Heizer die Feuerungen der 3 Kessel ganz gut beaufsichtigen und den Dampf halten kann. Außerdem ist noch ein Heizer oben vor den Kesseln beschäftigt, der den Dampfdruck und den Wasserstand zu beob-

achten und die Aufspeisung der Kessel zu besorgen hat. In jeder Schicht werden die Roste wegen des hohen Aschengehalts der Braunkohle zweimal mindestens abgeschlackt und die Schlacken entfernt, was durch einen Mann geschieht, der um den eigentlichen Kesselbetrieb sich jedoch nicht zu kümmern hat. Bei der gewaltigen Flugstaubmenge, die durch den Gehalt der Braunkohle an Alkalien und Erdalkalien einmal, dann durch den zur Dampferzeugung erforderlichen großen Unterdruck des Schornsteins, welcher mittels Schleber reguliert wird, bedingt ist, macht es sich behufs Reinhaltung der Siederohre von Flugstaub nötig, dieselbe öfters, mindestens jedoch alle 4 Stunden mittels Dampfstrahls blank zu machen. Für die Kesselspeisung sind 2 Pumpen, die durch Riemen von der Transmission angetrieben werden mittels eines Zahnradvorgeleges, vorgesehen, von denen jede allein die Versorgung der 3 Kessel, — welche stets im Betriebe stehen, der 4. dient als Reserve —, bewirken kann; außerdem sind noch Injektoren für jeden Kessel vorgesehen, so daß also dreifache Sicherheit für die Kesselspeisung vorhanden ist. — Selbstverständlich wird das Wasser dazu sorgfältig gereinigt in Fällungs- und Absatzbassins, in deren ersteren es mit Ätznatron und Soda von den Kesselsteinbildnern befreit und durch Lufteinblasen zum Absetzen gebracht wird, wonach es noch durch eine Filterpresse in Vorratsbassins gepumpt wird, aus denen die Speisepumpe es sich ansaugt. Auf diese Weise kann ein Kessel 1 bis 2 Monate in ununterbrochenem Betrieb stehen, wenn nur zeitweise, nachdem sich das Alkali im Kessel zu sehr — etwa bis 1 kg auf 1 cbm — angereichert hat, der Kessel abgelassen, abgelassen und von neuem mit frischem, gereinigtem Wasser gefüllt wird, eine Prozedur, die in 4 Stunden allerhöchstens bewerkstelligt werden kann. Die 3 Kessel geben ihren Dampf an eine gemeinsame Dampfleitung ab, an welche die 3 resp. 4 Hochdruckzylinder der Dampfmaschinen, unter Zwischenschaltung von Vorrichtungen zur Entwässerung und zur Abführung des Kondenswassers, direkt angeschlossen sind. Durch Anordnung von Ventilen in der Hauptdampfleitung ist jedoch Vorsorge getroffen, daß auch jeder Kessel auf die ihm zunächst liegende Dampfmaschine arbeiten kann. Durch eine massive Wand ist das Kessel- vom Maschinenhaus getrennt und dadurch die Reinhaltung des letzteren von Gasen und Staub gesichert. Eine Überhitzung des Dampfes ist nicht eingerichtet und auch nicht nötig bei der unmittelbaren Nähe der Maschinen bei den Kesseln und der Temperatur des Dampfes von 11 Atm. Überdruck mit über 185°.

Eine Normalanlage von „Elektron“ verbraucht in 24 Stunden, wenn ausschließlich Braunkohlen verfeuert werden, ca. 90000 kg, die grubenfeucht, bei ca. 45 bis 50 % Nässe und ca. 5 bis 8 % Aschegehalt nur die ca. 2,6fache Verdampfungsfähigkeit haben, also 240 cbm pro Tag effektiv verdampfen. Aus dem großen Braunkohlenkonsum ergibt sich, wie groß die täglich zu entfernenden Aschen- und Schlackenmengen sein müssen, die bei nur 5 % schon ca. 4200 bis 4500 kg ausmachen, in Wirklichkeit jedoch höher sind, da der Aschegehalt bis zu 10 % ansteigt. Alle die mit der Verwendung dieses Brennmaterials verbundenen Nachteile: große Flugstaubbildung, große Aschenmenge, großer Wasser- und Schwefelgehalt (bis zu 2 %!), die großen, täglich zu verfeuernden Mengen, werden kompensiert durch die Billigkeit, da ein Waggon à 10 t grubenfeucht nur 17,50 *ℳ* kostet, an das Kesselhaus angeliefert, während im Verhältnis zu sehr guter westfälischer Steinkohle mit achtfacher Verdampfung, die in Griesheim mit der Bahn angeliefert, ca. 210 bis 220 *ℳ* kostet, die Braunkohle auf Basis einer nur 2,6 fachen Verdampfungsfähigkeit ca. 65 bis 71,50 *ℳ* pro 10 t kosten dürfte, und bei Schiffsfracht und einem Preise von 160 *ℳ* in Griesheim, immer noch 52 *ℳ* kosten dürfte! Hierin ist die Überlegenheit der „Bitterfelder“ gegenüber den „Griesheimer“ Elektronwerken hauptsächlich begründet, dazu kommen noch die weit niedrigeren Löhne in Bitterfeld, so daß es erklärlich ist, wenn von einem Griesheimer Beamten in einem Vortrage behauptet wurde, daß die Bitterfelder Anlage nur halb so teuer arbeite wie die Griesheimer.

Zur Erzeugung des erforderlichen Unterdruckes für die Kessel dient ein Schornstein von ca. 60 m Höhe und ca. 2 1/2 m oberem Durchmesser, dem 3 bis 4 große Flugstaubkammern zwecks Zurückhaltung der kolossalen Flugstaubmengen vorgeschaltet sind, die bei der Stilllegung des Betriebes an den großen Festtagen von Flugstaub größtenteils gereinigt werden, während die Hauptreinigung jährlich einmal unter gänzlicher Stillsetzung des Werkes auf mehrere Tage erfolgt.

Betrieb der Zersetzung: Soll eine Dynamo in Betrieb gesetzt werden, so wird zunächst der Voltmeter-Umschalter für das Hitzdraht-Voltmeter des betreffenden Systems, behufs Messung der gegenelektromotorischen Kraft der Bäderreihe, auf diese geschaltet, wobei sich ein Ausschlag von ca. 66 bis 60 V. ergibt, je nachdem die Badreihe kürzere oder längere Zeit außer Betrieb war; alsdann wird die Dynamo erregt, mit Hilfe des Nebenschlußregulators auf

eine Klemmenspannung von etwa 68 bis 62 V. gebracht und dann der sogenannte automatische Ausschalter, welcher die Kollektorsehienen der Dynamo mit den Schienen der Bäderleitung verbindet, eingeschaltet; alsdann wird durch Abschalten von Widerstand die Stromstärke auf ca. 2500 Amp. allmählich einreguliert. Beim Absehalten einer Dynamo wird sinngemäß ebenso verfahren und dabei die Stromstärke mit dem Nebenschluß so weit herabgemindert, unter Aufrechterhaltung einer Spannung der Dynamo mindestens gleich, keinesfalls jedoch unter derjenigen der Badreihe, daß der Automat bei z. B. 100 oder 50 Amp., je nach seiner Einstellung, selbsttätig funktioniert, was aber meist nicht der Fall zu sein pflegt, weshalb er von Hand niedergezogen wird. Vorausgesetzt war für die Einschaltung, daß die Kathodenräume der Bäder mit Chlorkaliumlösung bereits gefüllt und die Anodentöpfe mit festem Chlorkalium und Wasser, als Ersatz des verdampften bzw. zersetzten Wassers, ebenfalls bereits versehen worden sind. Die Elektrolyse eines Bades geht dann, ohne Nachfüllung der Kathodenraumflüssigkeit, innerhalb 3 Tagen vor sich, während die Anodenzellen zweimal täglich, in jeder Schicht einmal, mit Salz und Wasser beschickt werden. Nach dieser Zeit ist die Kathodenlauge an KOH so weit angereichert, daß sie ca. 6,25 bis 6,5 Volumenprozent KOH hat, worauf das Bad, in oben beschriebener Weise, in sich kurz geschlossen und damit aus dem Stromkreise ausgeschaltet wird.

Die Kathodenlauge wird dann durch den Hahn am Badboden entleert, was ca. $\frac{1}{2}$ St. in Anspruch nimmt, und mittels der erwähnten Rinne mit freiem Gefälle in die Druckflüßer befördert.

Durch das Ablassen der Badflüssigkeit wird der Gegendruck, den sie auf die Zementdiaphragmen der gefüllten Zellen ausübt, aufgehoben und das Gewicht der Zellflüssigkeit macht sich dahin geltend, daß versehlissene Diaphragmen dem Innendruck nachgeben und nach außen in das Bad durchbrechen, was sich durch ein Sinken des Flüssigkeitsspiegels im Fülltopf alsbald bemerkbar macht. Eventuell kann auch noch durch Einpressen von Luft durch den Tonstutzen für das Chlorgas einwandfrei festgestellt werden, ob eine Zelle defekt und undicht geworden ist, indem man beobachtet, ob die Flüssigkeit danach im Topf ansteigt, resp. nach dem Ansteigen ihr Niveau beibehält.

Ein Durchbrechen der Zellen verursacht natürlich immer Arbeit, da der Strom von dieser Zelle abgeschaltet werden muß durch Lösen des Kontaktes des betreffenden Kupferbandes von der Hauptstromschiene, ferner die Zelle herausgehoben und eine neue eingesetzt

werden muß. Während dieser Zeit geht das Bad mit 11 Zellen, d. h. mit einer um ca. 10 % größeren Anodenstromdichte; kommt es aber vor, wie das sehr, sehr häufig der Fall ist, daß, wenn die betreffenden Zellen 4 Monate oder länger in Betrieb stehen, 4 sogar 6 Zellen eines Bades beim Entleeren durchbrechen, so äußert sich die dadurch veranlaßte Stromdichteerhöhung in einem Warmwerden der Kupferbänder um die Kohlenkontakte, häufig im Ausschmelzen der Legierung im Kohlenkopfe und damit einer Steigerung des Widerstandes an dem Kohlenkontakt, schließlich sogar in einem Rotwarmwerden des Kupferbandes und des Kontaktes an dieser Stelle, so daß große Reparaturkosten und ein längerer Betriebsstillstand des Bades die Folge sind. Mit nur 6 Zellen im Betrieb sollte überhaupt nicht weiter elektrolysiert werden, richtiger wäre es jedenfalls, schon bei 8 Zellen das Bad auszuschalten. Weiter bringt ein Durchbruch der Diaphragmen einen Übertritt von Anodenlauge und damit von Eisensalzen aus den Kohlen und vor allem aus dem Rohsylvin, dann von Kaliumchlorat und Pottasche mit sich, wodurch die Bäderlauge verunreinigt wird und eine Färbung erhält, die natürlich bei der Konzentration zu 50grädiger Lauge nur noch zunimmt. Nur eine stete Kontrolle und eine Auswechslung der Zellen vor dem Ablauf von 4 Monaten vermag hierin wirksame Abhilfe zu schaffen und schwere Betriebsstörungen hintanzuhalten.

Das Füllen eines Bades mit Chlorkaliumlösung erfolgt mit geklärter, heißer, ca. 20° Bé. schwerer Salzlösung; solche von 21° Bé. zu nehmen, bietet keinen wesentlichen Vorteil hinsichtlich der Spannungserniedrigung, dagegen passiert es dadurch sehr leicht, daß die Chlorkaliumleitungen über den Bädern, die nur ca. 2 1/2" Durchmesser haben, richtiger aber 3 bis 4" Durchmesser haben sollten, zukristallisieren, besonders leicht bei einem Witterungsumschlag, zumal nachts. Sobald das Bad bis zur Marke im Kontrollstutzen gefüllt ist, wird das Bad wieder in den Stromkreis eingeschaltet und nunmehr das nächste Bad, entweder in demselben oder auch einem anderen System, geleert. Regel ist, daß der Übersichtlichkeit und Kontrolle halber täglich in allen 3 Systemen die gleichnummerigen Bäder geleert und frisch gefüllt werden; es leert also die Tagesschicht z. B. ihre 15 Bäder Nr. 5 bis 9 einschl. in jedem System, die Nachtschicht Bäder Nr. 10 bis 14. Als „Leerer“ werden nur sehr intelligente Arbeiter verwandt, da durch Unachtsamkeit derselben, indem sie z. B. die Badflüssigkeit ablaufen lassen, ohne das Bad zuvor kurz zu schließen, durch die Unterbrechung

des Stromkreises, infolge Flüssigkeitsmangels des betreffenden Bades, schwere Beschädigungen der Dynamo, veranlaßt durch die Ankerückwirkung und dadurch hervorgerufene hohe Spannung, verursacht werden können. Außer der Arbeit des „Leerens“ obliegt dem „Leerer“ noch die Herstellung der Chlorkaliumlösung in den Lösungszyindern, — deren $2\frac{1}{2}$ in 24 St. benötigt werden, d. h. also 3 Zylinder den einen Tag, und 2 den nächsten Tag --, die Reinigung der Filterpresse, die einmal in jeder Schicht durch Auseinandernehmen der Presse, Entfernen der Kuchen und Abwaschen der Filtertücher zu bewerkstelligen ist, ferner die Bedienung der 3 Druckfässer, in welche abwechselnd die Bäderlauge fließt, worauf das gefüllte Faß mittels Druckluft, durch einen Kompressor erzeugt, in einer Rohrleitung in die über den Verdampfern stehenden Vorratsreservoirs für die Bäderlauge gedrückt wird, so daß hieraus klar erhellt, welch schweren und verantwortungsvollen Dienst die „Leerer“ haben.

Zur Bedienung der Bäder selbst sind (da ein Mann 6 Bäder bedienen kann) 15 Mann pro Schicht nötig, außerdem ein Mann zur Herstellung der Leinwandstreifen und Imprägnieren derselben mit kochendem Teer und Asphalt, zur Herbeischaffung der Betriebsmaterialien aus den Magazinen usw. Auf ein System entfallen also 5 Mann pro Schicht, die die Anodentöpfe mit festem Salz zu füllen, den Topfinhalt gut durchzurühren und das Wasser der Zellen zu erneuern haben (was noch auffallenderweise von Hand mittels Gießkannen geschieht). In jeder Schicht werden die Fülltöpfe einmal gefüllt, wozu in jedem System, — da ca. 9500 bis 9600 kg KCl pro 24 St. im ganzen nötig sind, der Rest wird von der Flüssigkeit im Kathodenraum geliefert —, $\frac{96}{2 \times 3}$ Sack à 100 kg, d. s. = 16 Sack erforderlich sind, so daß jeder Mann ungefähr 3 Sack einzufüllen hat, oder pro Zelle $\frac{9600 \text{ kg}}{1080 \text{ Zellen}} = \text{ca. } \frac{9}{2} \text{ kg}$, d. i. ungefähr 4 bis 5 kg jedesmal, einmal mehr, das andere Mal weniger. Es richtet sich eben danach, ob neue Zellen in einem Bade eingesetzt worden sind, dann aber hauptsächlich danach, ob und wie gleichmäßig die Zellen eines Bades gearbeitet haben. Letzteres ist z. B. nicht der Fall, wenn die Stromverteilung auf die einzelnen Zellen eine verschiedene ist, verursacht durch hohen Übergangswiderstand von den Kupferbändern zu den Kontaktschrauben der Anodenköpfe oder auch der Kontaktschrauben zu den Kohlen selbst, infolge mangelhaften Ausgießens des Zwischenraumes zwischen Bolzen und Kohle mit Weißmetall.

Ferner arbeiten die Zellen nicht gleichmäßig, wenn die Löcher der Fülltöpfe sich verstopfen, was leider nur zu häufig geschieht, wenn die Arbeiter ihre Töpfe nicht mehrere Male während ihrer Schicht mit einem Holzstab gründlich durchrühren, damit die Bäderlauge von außen und das nachgefüllte Wasser innen die Löcher durchspülen und eine gute Zirkulation der Salzlösung bewirken. Diese Zirkulation versagt aber sehr häufig und die Folgen machen sich dann in einem schnell ansteigenden Kohlensäuregehalt des Chlorgases und einer verminderten Stromausbeute an KOH bemerkbar.

Wie hieraus erhellt, ist die Zersetzung bei der Parallelschaltung aller Zellen eines Bades keine gleichmäßige und kann es naturgemäß nicht sein, demgemäß ist auch der Salzverbrauch der einzelnen Zellen ein variabler. Als Regel hat zu gelten, daß die Zellen richtig mit Wasser beschickt sind, wenn die Entfernung der Flüssigkeit von Zellenoberkante ca. 12 cm beträgt.

Behufs Zerstörung der organischen Farbstoffe, durch Chlorierung bzw. Oxydierung der Anodenkohlen entstanden, wird dem Inhalt jedes Druckfasses eine Lösung von „Eau de Javelle“ (hergestellt durch Umsetzung einer geklärten Chlorkalklösung mit Pottasche) in kleiner Menge zugesetzt, die sich nach dem Färbungsgrad der Lauge richtet. Im allgemeinen kommt man auf ein Druckfaß, dem Inhalt von 3 bis $3\frac{1}{2}$ Bädern entsprechend, mit ca. 25 l einer Bleichlauge aus, die ungefähr 50 g bleichendes Chlor im Liter enthält.

Außer dem Einschaufeln des Salzes und dem Nachfüllen von Wasser obliegt der Bedienungsmannschaft die stetige Kontrolle der Zellen auf Dichtigkeit, das Abschalten von defekten Zellen und die Unterbrechung der Verbindung der Zellen mit dem Chlorabführungsrohr über dem Bade durch Entfernung des verbindenden Glasrohres und Einsetzen eines Stopfens sowohl in den Bleistutzen des Chlorrohres, als auch in den Tonstutzen der Zelle, das Reinhalten der Kontaktstellen an den Kupferbändern und den Hauptstromschienen, und das Putzen und Bemalen der Zellendeckel mit Farbe, welche letztere Tätigkeit in viel rentablerer Weise durch eine solche im Keller unter den Bädern ersetzt werden sollte, um die Salzausscheidungen und die den Strom leitenden Verbindungen zwischen Badwandung und Rohrleitung für Kondenswasser und Wasserstoff, sowie der Rinne für die Bäderlauge zu entfernen und damit die Bäder erdschlußfrei zu erhalten. Dieersprießlichkeit dieser Arbeit zeigt sich bald in einer erhöhten Ätzkali- und Chlorkalkausbeute.

Die Salzlösung durchgebrochener oder ausgewechselter Zellen kann noch verwertet werden, indem sie mittels Heber und Schöpfgefäß in die neuingesetzte Zelle übergesehöpft wird; es bleibt dabei ein Rückstand, aus Verunreinigungen des KCl, also aus Fremdkörpern und hydratischem Eisenoxyd, aus Kaliumchlorat, aus Zementteilchen und vor allem aus Chlorkalium selbst bestehend, der behufs Regenerierung nur mit kaltem Wasser, wobei das Chlorat zurückbleibt, ausgelaugt, mit etwas Kalkmilch behufs Entfernung der Schwefelsäure versetzt, filtriert und eingedampft zu werden braucht, um neuerdings bei der Herstellung von Chlorkaliumlösungen Verwendung finden zu können.

Wie schon erwähnt, ist das Badinnere durch die darin liegende Abdampfleitung geheizt, um die Badspannung herabzumindern, da die Leitfähigkeit einer Chlorkaliumlösung von ca. 21° B \acute{e} . bei $17,5^{\circ}$, um fast 50% bei einer Erwärmung auf 94° zunimmt; letztere Temperatur kann im Sommer leicht aufrechterhalten werden, im Winter sinkt sie dagegen auf ca. 90° ; zur Vermeidung von Wärmeausstrahlung sind die Seitenwandungen und die Böden der Bäder mit Kieselgur gut isoliert.

Das oben beschriebene Verfahren der elektrolytischen Zersetzung des KCl und auch des NaCl mit gepreßten und mit Hilfe des elektrischen Stroms bei hoher Temperatur gebrannten Kohlen als Anoden hatte verschiedene generelle Nachteile im Gefolge, die lediglich auf die Verwendung der Kohlenanoden zurückzuführen sind. Einmal wurde durch die neben der KCl-Zersetzung stets einhergehende Wasser- und KOH-Zersetzung, die mit der OH'-Konzentration des Katholyten immer mehr zunahm, außer dem beabsichtigten Anodenprodukt, dem Chlorgas, das schädliche Nebenprodukt Sauerstoffgas in großer Menge erzeugt. Dieses oxydiert in statu nascendi den Kohlenstoff und führt nicht nur die Zerstörung der recht teuren Kohlenelektroden nach ca. 3 bis 4 monatlicher Kampagne herbei, sondern verunreinigt auch das Chlor (in einer für die Chlorkalkfabrikation sehr nachteiligen Weise) mit Kohlensäure, deren Konzentration im Chlor je nach der Länge der Betriebszeit der Kohlen bis zu 12 bis 15% steigt! Daß man mit solchem Chlorgas keinen haltbaren, 110 bis 115 grädigen Chlorkalk herstellen konnte, ist selbstverständlich, da der gebildete hochgrädige durch den CO₂-Gehalt des Chlorgases in den Kammern wieder zersetzt wird; auch leitet der CO₂-Gehalt des okkludierten Gases im fertigen Chlorkalk diese Zersetzung ein, so daß der Chlorkalk, besonders bei Sommertemperatur, nicht haltbar ist, sondern zurückgeht.

Dann aber auch wird durch die mit dem zunehmenden KOH-Gehalt fortschreitende Wasser- und KOH-Zersetzung, die Stromausbeute immer geringer und immer mehr KOH für die Bildung von Pottasche verbraucht, so daß der Ampèrestunden-Nutzeffekt bald weit unter 80 % sinkt. Beide Wirkungen machen deshalb eine Unterbrechung der Elektrolyse und eine Entfernung des Kaliumhydroxyds erforderlich, was eben die häufige Leerung der Bäder bedingt, die mit großen Zeitverlusten für die eigentliche Elektrolysearbeit verbunden ist. Es ging deshalb stets das Bestreben dahin, eine Anode aus solchem billigem Material herzustellen, das bei ziemlich gleicher Leitfähigkeit wie die Kohle von Chlor nur wenig angegriffen würde und mit dem naszierenden Sauerstoff keine Verbindung einging. Als solche hat sich eine Elektrode aus geschmolzenem Eisenoxyduloxyd bewährt, die aus Stäben von ca. 0,6 m Länge und ca. 3,5 bis 50 mm Durchmesser bestehen, deren Herstellung aber sehr schwierig ist, da sie bei Temperaturen zwischen 2000 bis 3000° gegossen werden müssen und nach dem Erkalten keine Risse zeigen dürfen. Das Verfahren ist „Griesheim-Elektron“ unter Nr. 193367 vom 21. Dezember 1906 als D. R. P. patentiert, siehe I. Teil S. 145 f. (daselbst auch die Ansprüche).

Die Herstellung beruht auf der Tatsache, daß Eisenoxyd beim Schmelzen in der hohen Temperatur des elektrischen Ofens sich teilweise in Eisenoxydul (FeO) zersetzt und stets davon ein Überschuß im Oxyd (Fe_2O_3) vorhanden ist, das, weil es mit Eisenoxyduloxyd (Fe_3O_4) nicht einheitlich kristallisiert, beim Erstarren Veranlassung zum Springen der Elektrode gibt, weshalb der Schmelze fein gepulvertes Eisenoxyd (Fe_2O_3) zugesetzt wird, um sicher alles vorhandene FeO in leitendes, magnetisches Fe_3O_4 überzuführen; ein Überschuß von Fe_2O_3 soll dabei nichts schaden, da es sich angeblich in der Schmelze gleichmäßig lösen und homogen kristallisieren soll. Es ist anzunehmen, daß praktisch das Verfahren nach Anspruch 3 ausgeübt werden wird, das den geringsten Übergangswiderstand zwischen der leitenden Metallseele und der geschmolzenen Magnetithülse gewährleistet. Ein früheres D. R. P. Nr. 157122 vom 26. März 1902 (siehe I. Teil S. 145, vergl. daselbst auch D. R. P. Nr. 211300, 212795) scheint mit den oben gekennzeichneten Mängeln der Herstellung behaftet gewesen zu sein, obwohl es nach Angaben schon Elektroden mit nur einem Widerstand von 0,03 Ω für einen Würfel von 1 qcm Seitenfläche ergab.

Über den Widerstand der nach D. R. P. Nr. 193367 fabrizierten Magnetitstäbe als Anoden sind zuverlässige Nachrichten aus Elek-

tron nicht bekannt geworden: nach Analogie der bisher bekannt gewordenen Zahlen über die elektrische Leitfähigkeit von geschmolzenen Fe_3O_4 -Stäben und -Platten wird man aber annehmen können, daß der Widerstand solcher Elektroden größer als der von Kohlenelektroden sein wird — die früher auch von Elektron in eigener Regie selbst hergestellt wurden —, so daß wohl mit einer um ca. 0,35 bis 0,45 V. höheren Badspannung bei der neuen Anode gegenüber der Kohleanode zu rechnen sein wird.

Der Übelstand einer Verunreinigung des Chlorgases ist zwar radikal behoben und ebenso ist auch der Verlust an KOH durch Kohlensäure, unter Bildung von Pottasche, weggefallen, so daß man bis zu einem Gehalt der Bäderlauge an KOH von 8 bis 10 % ohne Unterbrechung elektrolysieren und dadurch die Zahl der Bäderleerungen reduzieren könnte, wenn man nur lediglich diesen Umstand zu berücksichtigen hätte. Geblichen ist aber der Stromverlust durch Diffusion des gebildeten KOH und besonders durch Überführung der OH' -Ionen aus dem Kathodenraum in die Anodenzelle und die dadurch bedingte Kaliumchloratbildung; auch bei Benutzung der neuen Anoden bleiben diese Stromverluste bestehen. Ja es scheint sogar, daß die Kaliumchloratbildung an den letzteren begünstigt wird, was auch leicht erklärlich ist, da jetzt der ganze, an der Anode naszierende Sauerstoff mangels eines Depolarisators (Kohle) auf den Chlorkaliumgehalt oxydierend wirken kann, wodurch die Chloratbildung bei der stark alkalischen Reaktion des Zelleninhaltes gefördert wird, wie aus bezüglichen Veröffentlichungen Oettels ja längst bekannt ist.

Dagegen wird sich unzweifelhaft aus dem Angriff des Chlors auf die große Oberfläche der vielen Anodenstäbe ein höherer Eisengehalt der Ätzkalilauge wie bisher ergeben, worauf auch die Veröffentlichung in der Chemiker-Zeitung S. 299, 1909 hinweist, die ausdrücklich eine Gelbfärbung der 50er KOH-Lauge hervorhebt, weshalb man sie behufs Reinigung nach dem D. R. P. Nr. 108500 vom 19. Mai 1898 in langen Rinnen nach dem Gegenstromprinzip diffundieren lassen soll, um eine an Eisen- und auch an Chlorgehalt arme, technisch reine Ätzkalilauge zu erhalten. Der Anspruch dieses D. R. P. lautet:

„Verfahren zur Trennung der Ätzalkalien von gelösten akzessorischen Bestandteilen, z. B. anorganischen und organischen Salzen, Oxyden und Hydroxyden und Farbstoffen, darin bestehend, daß man die stark konzentrierte Lauge, ohne oder mit Anwendung

irgendeiner Membran organischer oder anorganischer Natur, in Wasser diffundieren läßt.“

Die Anwendbarkeit beruht darauf, daß aus einer konzentrierten KOH-Lauge von z. B. 50 bis 52° Bé. das KOH schneller, und zwar ca. 16 mal schneller diffundiert, als das in ihr enthaltene Chlorkalium. Ausgeführt wird diese Diffusion entweder in filterpressenartig zusammengestellten Kammern, die entweder durch Pergamentpapierwände getrennt sind, oder deren Kammern abwechselnd aus Eisen und durchlässiger Tonmasse, ähnlich derjenigen der Pukall'schen Zelle, bestehen — dies Verfahren ist dann richtiger als Osmose zu bezeichnen —, oder aber eine eigentliche Diffusion wird in der Weise etabliert, daß man in einem Rinnensystem Wasser über die Rohlauge von 52° Bé. langsam kontinuierlich hinfließen läßt, und die diffundierte Lauge in geeigneter Höhe über der Berührungsfläche beider Schichten mittels eines im Niveau verstellbaren Horizontalspalts abnimmt. Selbstverständlich muß die diffundierte Lauge dann wiederum auf 50° Bé. eingedampft werden. Solche auf die eine oder andere Weise diffundierte Lauge enthält dann z. B. auf 100 Teile KOH nur noch 0,15 bis 0,18 Teile KCl, anstatt normal 0,9 bis ca. 1,1 g KCl.

Eine solche Reinigung der 50er Lauge durch Diffusion war bei der Verwendung der Kohleanoden nicht nötig, da es zur Zerstörung der beim Eindampfen auftretenden Färbungen infolge Bildung von Kaliumferrit und -ferrat genügte, zum Schlusse ca. 20 l Bleichflüssigkeit mit ca. 50 g bleichendem Chlor im Liter auf den Inhalt einer Pfanne zuzusetzen, worauf die Lauge fast farblos war.

Die Entfernung des Chlor- bzw. Chlorkaliumgehaltes aus der 50er Lauge ist für manche praktische Anwendungen der Ätzkalilauge, wie z. B. zur Oxalsäurefabrikation aus Sägespänen und Kaliumhydroxyd, dringend erwünscht, bzw. wird sie von den Konsumenten verlangt.

Alles in allem bietet die Verwendung der Magnetit- anstatt der Kohleanoden für die Griesheim-Zelle so große und wesentliche Vorteile, daß es begreiflich ist, wenn „Elektron“ in seinen sämtlichen Werken die Auswechslung vornahm, welche naturgemäß mit gewaltigen Kosten und Betriebsreduktionen verbunden war.¹

Die Verbindung der einzelnen Anodenstäbe mit der Stromquelle kann man einfach durch Eingießen von Eisendrähten mit genügendem Querschnitt in die Stabköpfe direkt bei der Fabrikation herstellen,

1) Die Badische Anilin- und Sodafabrik verwendet aber nach wie vor noch selbstbereitete Kohleanoden.

doch hat diese Art der Verbindung immer den Nachteil, daß alle Drähte von den Stäben der Zelle erst wieder zu einem gemeinsamen Kontaktband, das dann seinerseits an die Stromschienen angeschlossen ist, geführt werden müssen, woraus sich dann wieder die Unannehmlichkeiten so vieler Kontaktstellen resp. Übergangswiderstände ergeben, so daß ein Vergießen der Drähte mit einem Rahmen von Blei z. B. sich als sehr wirksam und einfach empfehlen dürfte. Zuverlässiges ist jedoch über die Art der Kontaktvermittlung nicht bekannt geworden.

Der Hauptvorteil der neuen Anode liegt natürlich darin, daß diese im Vergleich zu der Anode aus Kohle, die nur ca. 4 bis höchstens 5 Monate halten, ein Vielfaches dieser Betriebszeit hindurch haltbar sein, angeblich sogar ca. 5 bis 7 Jahre Dauerbetrieb aushalten sollen¹; dies bedeutet aber eine ganz kolossale Ersparnis und eine Verbilligung der KCl-Elektrolyse, da die Fabrikation eines Waggons à 10 t Kohleanoden „Griesheim-Elektron“ ca. 3300 $\%$ Selbstkosten verursachte. Über den Gestehungspreis der Magnetitstäbe ist nichts bekannt geworden, jedoch kann derselbe sich nicht hoch stellen, da der Doppler Purple ore in Griesheim an Ort und Stelle geschafft, nur ca. 200 $\%$ kostet; dazu kommen dann noch die Stromkosten für den elektrischen Ofen und die Arbeitslöhne, sowie die Kosten für die Metallstäbe und -drähte.

Sieht man von der Substanz der neuen Elektrode und ihrer dadurch bedingten, längeren Lebensdauer ab, so ergibt sich, daß die Art der Betriebsführung in der Zersetzung dadurch nicht wesentlich beeinflußt wird, weshalb alle oben über die Einrichtungen und den Betrieb der Zersetzung gemachten Angaben ihre volle Gültigkeit behalten.

Man wird nur mit einer höheren Badspannung, etwa wohl mit ca. 4,05 bis 4,1 V., gegenüber dem durchschnittlichen von ca. 3,65 V. bei Kohleanoden, zu rechnen haben (siehe I. Teil S. 11).²

1) Nach Mitteilungen, die mir von Fachleuten zugekommen sind, welche in Betrieben tätig waren, die mit Magnetitelektroden eingerichtet sind, sollen letztere nur eine Lebensdauer von 2 Jahren besitzen. Billiter.

2) Wie bekannt, beträgt die zur Zerlegung von KCl theoretisch erforderliche elektromotorische Kraft 2,19 V. (für NaCl 2,09 V.), dazu kommt die aus $J \times W$ resultierende, nötige elektromotorische Kraft, deren W sich zusammensetzt: aus dem Widerstand der Elektroden, des Elektrolyten, des Diaphragmas und aus den Überspannungen, wobei das W der Elektroden, außer von dem Material derselben, auch von ihrer Größe abhängig ist, und das W des Elektrolyten von Konzentration und Temperatur desselben, von der Länge der Strombahnen usw. bedingt ist.

Diesem vermehrten elektrischen Energiebedarf bei Magnetitanodenverwendung stehen aber die vielen und großen, oben angeführten Vorteile gegenüber, so daß er zurücktritt, zumal ja die Dynamos derart dimensioniert sind, daß sie die erforderliche elektromotorische Kraft noch entwickeln können.

Von den außer dem „Elektron-Verfahren“ in der Chloralkaliindustrie in großem Maßstabe eingeführten und bewährten Verfahren ist wohl das Castner-Kellner-Solvay'sche dasjenige, welches mit dem Elektronverfahren zuerst in Konkurrenz getreten ist und ihm in vieler Hinsicht überlegen ist, weshalb wohl ein Vergleich desselben mit dem Elektronverfahren angezeigt erscheint. Was die Verbreitung des Castner-Kellner-Verfahrens betrifft, so dürfte diese unter Einrechnung des Solvay-Verfahrens, das ja nur ein in mechanisch-technischer Hinsicht, bezüglich der kontinuierlichen Entfernung der Amalgams ohne Bewegung der Zersetzungsapparate selbst, verändertes Kellner-Verfahren repräsentiert, wohl ungefähr die gleiche wie die des Elektron-Verfahrens sein, da nach demselben mindestens auch 33 000 PS. installiert sein sollen. Die Vorzüge des Quecksilberverfahrens sind folgende: große Reinheit der Ätzkalilauge und hohe Konzentration derselben, da es praktisch ausführbar ist, eine Laugenkonzentration von 30% KOH zu erreichen. Nachteile dagegen sind die höhere Badspannung, da Kellner für seine Konstruktion mit Platinanoden bei einer Betriebsstromstärke von z. B. 3600 Amp. = 5 V. Spannungsabfall am Bade hat, während er angeblich bei einer solchen von 6000 Amp. nur einen Abfall von ca. 5,5 V. haben will. Fernerer Nachteil sind die höheren Anlagekosten, die hauptsächlich durch den großen Bedarf an Metallen bedingt werden, da z. B. bei einer 1100 PS.-Anlage (1000 PS. für Elektrolyse und 100 PS. für Kraftzwecke), allein an Platin ca. 22 kg à ca. 3500 \mathcal{M} = 77 000 \mathcal{M} , an Quecksilber ca. 30 000 kg à 5 \mathcal{M} = 150 000 \mathcal{M} , an Kupfer 38 000 kg à 1,50 \mathcal{M} = 57 000 \mathcal{M} erfordert werden, während Elektron überhaupt kein Platin und Quecksilber, und an Leitungskupfer auch weniger als Kellner benötigt, der höheren, wenngleich falschen Belastung der Stromschienen halber. Bei Voraussetzung, daß Elektron jetzt Magnetitanoden benützt, ist die Reinheit des Chlorgases und damit die Möglichkeit der Erzeugung eines hochprozentigen und haltbaren Chlorkalkes die gleiche bei beiden Verfahren. Tatsächlich haben die Kellnerschen Fabriken jahrelang Chlorkalk mit 38% wirksamem Chlor geliefert, was bei Elektron mit Kohlananoden direkt ausgeschlossen war. Endlich ist bei Kellner der Platzbedarf bei der ca. 2,4fachen Stromstärke für die Zersetzung kleiner als bei Elektron,

ebenso auch der für die Eindampferi, da Kellner Triple- oder Quadruple-effet-Verdampfer mit intermittierender Salzabführung bei dem geringen Salzgehalt seiner stark konzentrierten Laugen verwendet, während Elektron bei dem hohen Salzgehalt seiner stark verdünnten Laugen nur Verdampfapparate mit stetiger Salzaustragung gebrauchen kann, und anscheinend aus diesem Grunde die Simple-effet-Apparate der Sangerhäuser Maschinenfabrik, Pfannen mit stehenden zylindrischen Verdampfern, bevorzugt. Die Nachteile des Elektron-Verfahrens sind danach leicht ersichtlich: große, zu verdampfende Wassermengen der Bäderlaugen, was zur Folge hat, daß die Dampfmaschinen für den Dynamobetrieb nicht sämtlich mit Kondensation arbeiten können, da eben der Abdampf für die Eindampferi benötigt wird, so daß bei z. B. drei Maschinen à ca. 420 PS. im Betrieb, dauernd nur eine mit Kondensation gehen darf und die beiden andern mit Auspuff arbeiten müssen, während Kellner umgekehrt noch nicht den 7. Teil des Abdampfes einer Maschine, d. h. also von nur ca. 54 PS. nötig haben würde, wenn er Maschinenabdampf benutzen würde! Kellner braucht aber mehr elektrische Energie, also auch Kohlen, für die Zersetzung, der höhern Badspannung halber, ferner auch mehr Kohlen für seine Eindampferi, trotz der viel geringeren, zu verdampfenden Wassermenge, weil er den Heizdampf für seine Triple-effet-Apparate eigens zu diesem Zweck in einem Dampfkessel erzeugt, während Elektron nur Abdampf benützt, endlich gebraucht er mehr Kohlen für die Arbeitsmaschinen usw., da er z. B. 200 PS. für diese Zwecke, bei einer Normalanlage von 2000 el. PS. für die Zersetzung, im ganzen also 2200 el. PS. benötigt, während Elektron bei einer Anlage gleicher Größe nur 100 PS. für Kraftzwecke braucht. Es ergibt sich hieraus die frappierende Tatsache, daß Kellner trotz seines weit geringeren, täglichen Eindampfquantums in Summa doch mehr Brennmaterial für die gleiche Produktion wie Elektron konsumiert. Der bessern Übersicht halber möge hier eine vergleichende Zusammenstellung der Anlage- und Gestehungskosten des Elektron- und Kellner-Verfahrens folgen, welche leider nur die Kochsalzelektrolyse berücksichtigen kann, da Kellnersche Anlagen für Chlorkaliumzerlegung bisher nicht existieren, wohl Solvaysche, deren bezügliche Daten jedoch nicht bekannt sind. Die Tabelle soll nur ein ungefähres Bild für den kleinsten Typus einer Alkalichloridelektrolyse geben, die noch ökonomisch arbeiten kann: von ca. 1100 el. PS., sowie für den einer mittelgroßen Anlage, welche eine gute Rentabilität ermöglicht, wobei bemerkt sei, daß die angeführten Produktionsziffern nicht

die effektiv erreichbaren darstellen, sondern absichtlich so niedrig angesetzt sind, daß sie unter allen Umständen, auch bei Betriebsstörungen usw. zu erzielen sind; es sollte damit demonstriert werden, unter welche niedrigste Tagesproduktion resp. Jahres-Tonnenzahl speziell die Fabrikation einer Kellnerschen Anlage nicht sinken darf, damit sie über die üblichen 4% Zinsen des Anlagekapitals noch eine Superdividende gewähren kann. In Wirklichkeit sind die im Jahresdurchschnitt maximal erreichbaren Produktionen bei Elektron um das ca. $1\frac{1}{2}$ fache, bei Kellner um das ca. 1,28 fache höher, woraus hervorgeht, daß eine Elektron-Anlage bei Investition der gleichen Energiemenge einer Kellnerschen um ca. 20% überlegen ist, was hauptsächlich und vor allem auf die höhere Badspannung bei Kellner zurückzuführen ist. Zum Verständnis der einzelnen Zahlenreihen sei noch bemerkt, daß die Anlagekosten sich verstehen: ohne Ausbau der Wasserkraft und der Fernleitung, ohne Turbinen und Dynamos, ebenso ohne Grunderwerbskosten, dagegen einschließlich der Starkstromleitungen in der Zersetzung. Die Kellnersche 1100-PS.-Anlage war noch nicht auf der Höhe der späteren Anlagen, und daher in den Kosten teurer und im Betriebe noch nicht so leistungsfähig. Die Gestehungskosten sind der besseren Übersichtlichkeit halber auch bei Elektron für a, b und c, bzw. a und b zusammengefaßt, da diese Betriebszahlen auch bei Kellner nur summarisch vorliegen.

Der Selbstkostenpreis für den Chlorkalk und damit die Rentabilität der Anlage ist gemäß der Zusammenstellung natürlich abhängig vom Preise des Ätznatrons; sinkt der Preis hierfür, so steigen die Selbstkosten für den Chlorkalk und umgekehrt. Amortisation und Verzinsung sind mit 12%, das elektrische Jahrespferd mit 50 *Ab* eingesetzt. Wie ersichtlich, sind sowohl die Anlagen- als Betriebskosten nach Kellner höher, es muß hier aber bemerkt werden, daß, abgesehen von der effektiven Produktion, die das ca. 1,28 fache der in der Tabelle aufgeführten beträgt, eine weitere Steigerung bei Kellner dadurch leicht ermöglicht ist, daß mit höherer Stromdichte pro Apparateinheit gearbeitet wird, was bei Kellner keine Unzulänglichkeiten im Gefolge hat, da die durch die Badflüssigkeit gekühlten Platinanoden ohne eine Gefahr der Betriebsstörung noch weit höher beansprucht werden können, ebenso wie die Starkstromleitungen der Zersetzung; die richtig d. h. reichlich dimensioniert sind. Bei höherer Stromdichte kann aber an Gebäuden und Elektrolyseuren (besonders an Platin und Quecksilber) so viel erspart werden, daß das Anlagekapital für eine 1100-PS.-Type sich bei Kellner um

ca. 170000 % verringern und damit sich auf die Höhe der Elektron-Anlagekosten reduzieren läßt.

Tabelle I.

Kraft in el. PS. à 736 Watt	1100 PS. el.	1100 PS. el.	2100	2200
Tons Chlorkalk pro anno	3000 tons	2900 tons	6000	6360
„ Ätznatron „ „	1300 „	1200 „	2600	2890
Verfahren von . . .	Elektron	{ Kellner, ältere Anlage	Elektron	{ Kellner, neuere Anl.
Anlagekosten für				
1. Gebäude	200 000 M	180 000 M	350 000 M	384 000 M
2. Bäder und Apparate	560 000 „	740 000 „	950 000 „	1 336 000 „
Summa von 1 und 2 .	760 000 „	920 000 „	1 300 000 „	1 720 000 „
Anlagekosten pro Ton gemischten Produkts	ca. 177 „	ca. 224 $\frac{1}{2}$ „	ca. 151 „	ca. 186 „
Gestehungskosten für				
a) Salz, Kalk, Kohlen, Löhne, Reparaturen	335 000 „	320 000 „	545 000 „	635 000 „
b) Schmelzkosten für festes NaOH inkl. Emballage				
c) Chlorkalkfässer . .				
d) Amortisation à 8 % Verzinsung à 4 % und el. Energiekosten .	146 000 „	166 000 „	261 000 „	316 000 „
e) Summa a—d inkl. .	Σ=481 000 „	486 000 „	876 000 „	1 026 000 „
Ab: NaOH-Wert à 21 M pro 100 kg	— 273 000 „	— 252 000 „	— 516 000 „	— 606 900 „
Bleiben Selbstkosten für				
Chlorkalk	208 000 „	234 000 „	330 000 „	419 100 „
d. i. pro 100 kg Chlorkalk	6,93 „	8,07 „	5,50 „	6,59 „

II. Station. Eindampferei.

Wie in der Zersetzung, so ist auch in dieser Station das Prinzip der Dreiteilung durchgeführt: in jeder Anlage vom Normal-Elektron-Type mit 4 Dampfmaschinen und 4 Dynamos à 300 KW. sind 3 Verdampfsysteme vorgesehen, die sich von den in Zuckersiedereien, Extrakt- und chemischen Fabriken gebräuchlichen Triple- oder Quadruple-effet-Vakuum-Verdampfern sehr wesentlich unterscheiden, indem bei ihrer Konstruktion offensichtlich mehr Wert auf ein absolut sicheres Funktionieren und auf eine kontinuierliche und bequeme Fortschaffung der beim Verdampfen sich ausscheidenden großen Salzmengen, als auf den höchst erreichbaren Mindestverbrauch von Heizdampf gelegt wurde. Aus diesen Ge-

sichtspunkten heraus hat sich eine Konstruktion ausgebildet, wie sie sonst wohl nirgends mehr angewandt wird, die einmal den Vorzug hat, daß sie jederzeit eine leichte und schnelle Wiederherstellung des Vakuums ermöglicht, falls dasselbe durch Versagen der

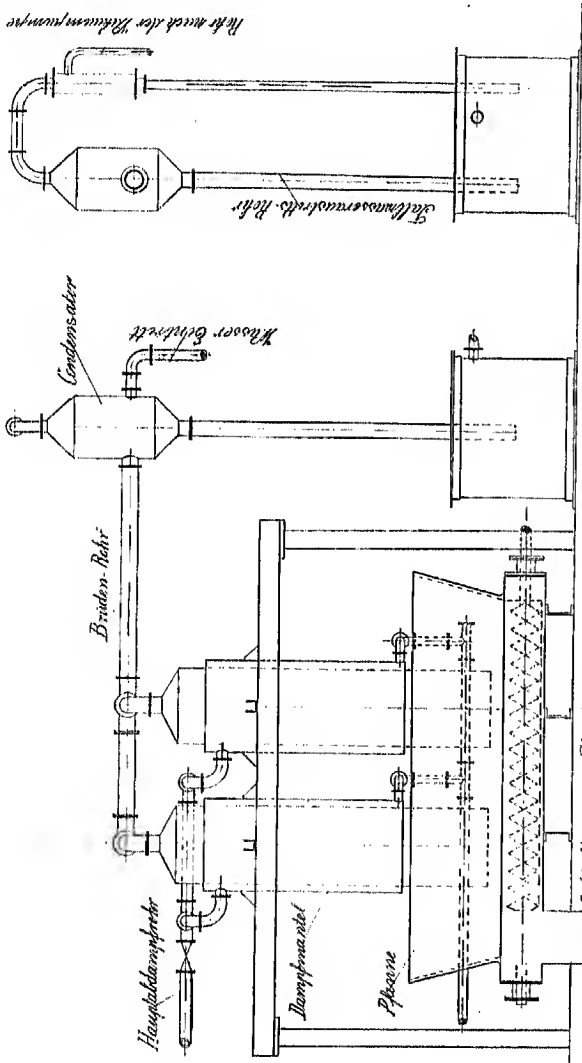


Fig. 8. Kondensator um 90° gedreht geg. Fig. 7.

Fig. 7. Eindampfplane mit 2 Kochzylindern.

Wasserpumpe, infolge momentanen Wassermangels, oder der Luftpumpe bei Betriebsstörungen (Reißen oder Abfallen des Antriebsriemens, Undichtigkeiten der Pumpe oder Leitungen usw.) zufällig eintritt, dann aber auch die sichere Fortschaffung des bei steigender Alkalikonzentration ausfallenden Chlorkaliums selbsttätig

vom Beginn bis zum Schlusse des Verdampfens und ohne Aufsicht gewährleistet.

Der Verdampfapparat besteht aus einer schmiedeeisernen Pfanne von der Form eines rechteckigen Sphenisks (Fig. 7), dessen Schneide jedoch nicht in eine scharfe Kante, sondern in einen, nach unten geschlossenen, nach oben offenen Halbzyylinder ausläuft. Letzterer nimmt eine Schnecke zum Transport des ausgeschiedenen Salzes von dem hinteren Teil der Pfanne nach dem vorderen, unten sackartig zu einer Paternostergrube erweiterten Pfannenteil auf. In jeder solchen Pfanne stehen aufrecht 2 schmiedeeiserne, doppelwandige Zylinder von ca. 10,5 m Länge und ca. 1,125 m äußerem Diameter, deren geschlossener Zwischenraum zwischen den 2 parallelen Zylinderwänden mit dem Auspuffdampf der 2 Dampfmaschinen geheizt wird. Die Pfanne faßt ungefähr 12 cbm Flüssigkeit. Der Inhalt des Innenraumes, d. h. des Verdampfraumes jedes Zylinders hat im ganzen ein Volum von ca. 6,38 cbm. Es sind drei solcher Verdampfpfannen mit je 2 Zylindern, in Summa also 6 Zylinder vorhanden. Die Pfannen werden von 4 Vorratsbehältern aus Schmiedeeisen gespeist. Jeder Vorratsbehälter ist ca. 4 m hoch und hat ca. 3,5 m Durchmesser, entspr. 38,5 cbm Inhalt, und steht mit seinem Auslaufe ca. 0,6 m über Oberkante der Pfanne. Die Speisung erfolgt mit der Kathodenlauge (auch Bäderlauge genannt, mit ca. 6,5 Volumprozenten an KOH-Gehalt) durch Öffnen eines eisernen Hahns des Reservoirs, der über einer gußeisernen, breiten Rinne mündet, welche letztere den senkrechten, hinteren Kopfseiten der Pfannen parallel und an den 4 Reservoirs mit Bäderlauge vorbeiläuft. Diese Hauptrinne trägt 3 Stopfenlöcher mit Metallsitz und metallnem Verschlusstopfen, welche den Zufluß unter die 3 unter ihr liegenden Verteilungsrinnen ermöglichen, deren je eine über einer Pfanne liegt.

Wie schon bei der Zersetzung erwähnt, werden die Reservoirs für die Bäderlauge von den 3 Druckfässern aus, die mit Luftdruck von einem Kompressor betrieben werden, gefüllt. Pro Tag werden so ca. 125 bis 130 cbm mit ca. 6,5 % KOH (entspr. 8200 bis 8400 kg 100 proz. KOH) in diese Bassins übergedrückt. Diese Menge ist auf 50grädige Lauge (mit einem spez. Gewicht von 1,53 und 756 kg KOH im cbm) einzudampfen.

Die hieraus sich ergebende, täglich zu verdampfende Wassermenge beträgt in maximo demgemäß (130 : 6,5 Volumprocente =)

$$8450 \text{ kg KOH und } \frac{8450 \text{ kg}}{756 \text{ kg}} = 11,177 \text{ cbm Volum; } 130 - 11,177 \text{ cbm}$$

= 118,823 cbm Flüssigkeit, oder nach einer einfachen Formel:

$$130 \text{ cbm} \left(\frac{1 - 65 \text{ kg}}{756 \text{ kg}} \right) = 118,823 \text{ cbm Flüssigkeit. Im Höchsthalle}$$

sind also 118,823 cbm zu verdampfen, dazu kommt noch das Auswaschwasser, um die inneren Zylinderwände des Innenverdampfers von den Salzkrusten zu befreien und die Eisenbleche für den Wärmedurchgang leitend zu erhalten. Es empfiehlt sich, das Auswaschen während des Eindampfens mehrere Male zu wiederholen und dabei das Vakuum aufzuheben resp. die Vakuumpumpe abzustellen. Rechnet man 4 % Waschwasser, so sind also

$$118,823 \text{ cbm} + \frac{118,823 \times 4}{100} = 123,575 \text{ cbm insgesamt zu ver-}$$

dampfen, wozu rund 123 000 kg Dampf erforderlich sind. Da 1 PS. ind. pro Stunde = 7,5 kg Dampf (+ 1 kg Kondenswasser), in 24 Stunden mithin = 180 kg Dampf liefert, so ist demnach der Abdampf von $\frac{123\,575 \text{ kg}}{180 \text{ kg}} = 686 \text{ PS. ind.}$ nötig, wenn nur im Simple-

oder Mono-System eingedampft wird. Erfahrungsgemäß reicht aber der Auspuffdampf von 2 Maschinen nicht nur für die Eindampferi, sondern auch für die Bäderheizung aus. Rechnet man mit 2 Maschinen à 420 PS. = 840 PS. i. und zugleich den 80 PS. i. für die Arbeitsmaschinen, insgesamt mit 920 PS. i., so stehen also für die Bäderheizung zur Verfügung: 920 PS. i.

$$\begin{aligned} & \frac{686}{920} \text{ „ für die Eindampferi} \\ & = 234 \text{ PS. i. entspr.} = 42\,120 \text{ kg Dampf,} \end{aligned}$$

was vollauf genügt.

Würden aber 2 Maschinen mit Kondensation arbeiten, so würden für die Bäderheizung bei 420 PS. i. + 80 PS. i., $\Sigma = 500 \text{ PS. i.} \times 180 \text{ kg} = 90\,000 \text{ kg Dampf}$, nur übrig bleiben:

90 000 kg

— 75 110 „ (Dampfverbrauch des Duplexsystems in der Eindampferi)
= 14 890 kg Dampf sogar beim Verdampfen im Duplexsystem, — wovon unten noch die Rede sein wird —, während rund die ca. dreifache Dampfmenge der Erfahrung gemäß nötig ist. Vorstehende Zahlen haben nur Gültigkeit für eine Tagesproduktion von 8450 kg KOH; für die normale von ca. 8300 bis 8400 kg pro Tag ermäßigen sich zwar die absoluten Zahlen, das Verhältnis zwischen dem zu verdampfenden Flüssigkeitsquantum und der disponiblen Dampfmenge bleibt jedoch ein konstantes.

Um an Brennmateriel zu sparen, kann man zeitweise, besonders bei hoher Sommertemperatur, 2 Maschinen mit Kondens-

sation laufen lassen, länger als ca. 8 bis 10 Tage läßt sich dies indes nicht durchführen, da sonst die Bäderlaugenmengen sich so anhäufen, daß man die Zahl der Bäderleerungen reduzieren muß, was natürlich im Hinblick auf die Stromausbeute entschieden zu widerraten ist. Es bleibt nur der eine Ausweg: ca. $\frac{2}{3}$ bis $\frac{3}{4}$ des Monats 1 Maschine, und ca. $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$ des Monats 2 Maschinen mit Kondensation gehen zu lassen, was natürlich jedesmal ein Ab- oder Anhängen des Kondensators und Umstellen von Ventilen, resp. event. ein Einsetzen von Blindscheiben bedeutet und mit großen Arbeits- und Zeitverlusten verbunden ist.

An der Ventilstellung der Abdampfheizungen zu den Bädern ändert man am besten nichts, sobald diese einmal auf Konstant-erhaltung der Bädertemperatur von 94° einreguliert sind, wozu immer eine längere Beobachtungszeit nötig ist.

Die oben erwähnte Schnecke ist in den beiden senkrechten Stirnseiten der Pfanne mittels Stopfbüchsen gelagert, um die sonst unvermeidliche Undichtigkeit und das damit verbundene Tropfen der Lagerstellen zu vermeiden; sie trägt an dem vorderen Ende eine kleine Riemenscheibe, die mittels Riemen von einer darüber liegenden Transmissionswelle angetrieben wird, und das Chlorkalium von hinten nach der Elevatorgrube transportiert, aus der es durch die Becher des Elevators herausgeschöpft wird. Das Elevatorband bewegt sich um eine untere Trommel in der Elevatorgrube und um eine obere, ca. 2,5 m über der Pfanne liegende Trommel, welche letztere mittels einer auf der oberen Trommelachse angeordneten Riemenscheibe von der Transmission angetrieben wird.

Der Elevator trägt auf seinen Gleitschienen 2 Doppelgelenkketten, an welche die eisernen Becher angenietet sind. Der Boden der Becher ist durchlöchert, damit die Becher beim Herausziehen aus der Elevatorgrube nicht zuviel Kalilauge mit herausheben, resp. damit die herausgehobene Lauge auf dem Wege bis zur oberen Trommel abtropfen kann, so daß das nach dem Passieren der oberen Trommel durch die Kästchen auf eine schiefe Ebene ausgeschüttete Chlorkalium ziemlich dickflüssig auf die sogenannte Nutsche gelangt. Letztere besteht aus einem runden, eisernen Gefäß, ca. 1,5 m hoch und von ca. 2 m Durchmesser, welches unten mit Boden versehen und oben offen ist. Dieses Gefäß trägt ca. 10 cm über dem Boden an der Wandung kleine Konsolen, auf welchen ein ge- lochter Eisenboden liegt, der in das Gefäß genau eingepaßt und mit ganz feinem Eisendrahtgeflecht bespannt ist. Sobald die Nutsche bis zum Rand gefüllt ist, wird der unter dem Siebboden befind-

liche Hohlraum mit einer Luftpumpe längere Zeit evakuiert, und die dem Salz noch anhaftende Ätzkalilauge durch Ausdecken mit Wasser (richtiger wäre konz. KCl-Lösung) entfernt, worauf das KCl nicht mehr als 0,05 % KOH-Gehalt haben soll. Die im unteren Nutschenhohlraum zwischen Boden und Drahtsieb befindliche Lauge nebst dem Waschwasser wird nach Aufhebung des Vakuums direkt in die daneben resp. darunter befindliche Pfanne abgelassen und mit dem übrigen Pfanneninhalt verdampft.

Diese permanente automatische Austragung des Salzes aus der Pfanne hat sich im Dauerbetrieb praktisch bewährt, da eine Bedienung des Elevators unnötig ist und ein Filtermaterial völlig erspart wird; die betreffenden Arbeiter — deren je einer auf 1 Verdampfsystem kommt — haben nur im Anfang, wenn die Salzausscheidungen beginnen, die anfangs nicht dickflüssig genug sind, darauf zu achten, daß das feine Drahtgeflecht des Filterbodens der Nutsche gleichmäßig mit dem Salz bedeckt wird, um ein Durchlaufen des Gemisches von Salz und Lauge durch das Drahtfilter zu verhüten; später, wenn das Salz in kompakterer Masse gefördert wird, haben sie nur zeitweilig die vor der Elevatornutsche sich aufhäufenden Berge von Salz mit der Schaufel wegzuziehen und zu verteilen. In Vorstehendem besteht die ganze Handarbeit beim Eindampfen, abgesehen von der Arbeit des Entleerens der gefüllten Nutschen (mittels Schaufel und einer Eisenlutte) in einen unter den Nutschen hinlaufenden Schneckenrog, in welchem das Salz zu der Paternostergrube transportiert wird. Aus letzterer wird es dann durch den hohen Elevator in die Lösungszyylinder für die Chlorkaliumlösung hochgehoben.

Das Salz macht daher im Betriebe einen Kreislauf durch — insoweit es nicht bei der Elektrolyse den Zelltöpfen in fester Form zugesetzt wird —, indem es in den Lösungszyindern zu einer Lösung von heiß 20° Bé. umgewandelt, in den Kathodenraum der Bäder gelangt, von dort (nach Anreicherung auf 6,5 % KOH-Gehalt) in die Eindampfpfanne und von dieser auf die Nutschen kommt, um dann wieder in den Betrieb als Salzlösung zurückzugelangen.

Auf diese Weise braucht nur der Teil des Chlorkaliums für die Herstellung der Kathodenlauge durch festes käufliches Salz ersetzt zu werden, der bei einer Füllung der Zelltöpfe mit ca. 9600 kg und bei einer Produktion von 8400 kg KOH à 100 % pro Tag, entspr. 11500 kg insgesamt zersetzten KCl's (mit ca. 98 % KCl), sich mit ca. 1900 kg berechnet.

In neuerer Zeit benutzt man das Nutschensalz, anstatt es als Material zur Herstellung der Chlorkaliumlösung für den Kathodenraum der Bäder zu verwenden, als Füllsalz für die Fülltöpfe der Anodenzellen, was gewiß seine Vorteile hat, da das feinkristallinische Nutschensalz sich weit leichter als das grobkristallisierte, käufliche Salz löst. Selbstverständlich muß auf genügende Reinheit desselben von KOH gesehen werden. Die Chlorkaliumlösung in den Lösungszyclindern wird dann lediglich aus käuflichem Salz bereitet. — Zu jedem Pfannensystem gehören 2 Nutschen, von denen eine im Betriebe ist, während die andere, gefüllte, abgenutscht und entleert wird.

Um welche Salzmen gen es sich beim Verdampfen handelt, geht daraus hervor, daß bei einem KCl-Gehalt der Bäderlauge von nur ca. 20 Volumprozent, und einem solchen der fertigen 50er Lauge von noch ca. 12 g KCl im Liter, täglich im ganzen ca. 23 500 kg in Form von Nutschensalz ausgeschieden und entfernt werden müssen, was dem Inhalt von ca. 4 Nutschen entspricht.

Die 4 Reservoirs für die Bäderlauge sind alle, ebenso wie die 3 Lösungszyclinder, mit Rührwerken ausgestattet, um eine gleichmäßige Konzentration zu erzielen. Beim Beginn des Verdampfens ist natürlich die Oberfläche des inneren Kochzyclinders bei weitem besser ausgenützt als zum Schlusse, was seinen Grund in der verschiedenen Dichte der Laugen hat; demgemäß ist auch der Stand der Lauge in dem Innenraum der Kochzyclinder ein verschiedener, und zwar, unter Annahme eines, ca. 72 cm Hg messenden Vakuums während der ganzen Dauer des Verdampfens, anfangs ca 7 bis 8 m, dann, nach Ausscheidung des KCl, ca. 8 bis 9 m, zum Schlusse aber nur mehr 6,2 m. Durch das Vakuum wird natürlich die Siedetemperatur der Laugen in ihren verschiedenen Stadien der Dichtigkeit verschieden beeinflusst, wie nachstehende Zahlen für ein Vakuum von z. B. 65 cm Quecksilbersäule unter dem Atmosphärendruck zeigen.

Siedetemperatur bei konstantem Vakuum:

Grade Beaumé der Laugen:	Siedetemperaturen:
Bäderlauge von 30 ⁰ Bé.	55 ⁰ C
„ „ 45 „	75 „
„ „ 50 „	85 „

Das erforderliche Vakuum bei konstanter Siedetemperatur, z. B. ca. 98 bis 100⁰ C, ergibt sich aus folgender Übersicht:

Erforderliche Vakuumböhen bei konstanter
Siedetemperatur:

Grade Beaumé der Laugen:	Vakuum in mm Quecksilbersäule:
Bäderlauge von 30° Bé.	400 mm
„ „ 45 „	560 „
„ „ 50 „	620 „

Die effektiv wirksame Heizfläche der Innenzylinder bei einem Vakuum von z. B. 70 cm geht aus folgenden Zahlen hervor:

Grade Bé.	Spezifische Gewichte	Säule in m	Wirksame Länge der Heizfläche in m
25	1,210	7,86	6,66
30	1,263	7,53	6,33
35	1,320	7,21	6,01
40	1,383	6,88	5,68
45	1,453	6,55	5,35
50	1,530	6,22	5,02

NB. Zum Verständnis dieser kleinen Tabelle sei bemerkt, daß der äußere Dampfmantel (Heizmantel) der Zylinder erst ea. 1,2 m über deren unterem Ende beginnt und von diesem Punkt an somit auch die Oberfläche der Kochzylinder selbst erst wirksam wird.

Nach unten zu nimmt das Vakuum in den Kochzylindern wegen der darauf lastenden Flüssigkeitssäule naturgemäß bedeutend ab, so daß der untere Teil der Heizfläche wesentlich an Wirksamkeit verliert.

Bevor der Betrieb der Eindampferei besprochen werden kann, ist es nötig, die Hilfsapparate und Maschinen, welche erst das Verdampfen im Vakuum ermöglichen, hier anzuführen und zu beschreiben. Bemerkt sei hier, daß grundsätzlich alle Metallteile, die mit Ätzkalilauge in Berührung kommen, aus Schmiedeeisen hergestellt sind, möglichst auch alle Formstücke und Rohrleitungen, daß dagegen alle Teile, welche von Chlorkaliumlösungen berührt werden, aus Gußeisen hergestellt werden, insbesondere alle Rohrleitungen, da es sich herausgestellt hat, daß Lösungen, die Salz enthalten, Gußeisen weniger schnell rosten lassen als Schmiedeeisen, was sich aus dem graphitischen Kohlenstoffgehalt des Gußeisens erklärt.

Zu jedem der 3 Verdampfsysteme gehören: 1. eine Luftpumpe, 2. eine Wasserpumpe und 3. ein Kondensator, so daß

also in der zur Eindampfstation gehörigen Maschinenkammer montiert sind:

1. drei nebeneinander stehende Vakuumpumpen, die mittels Riemenscheiben und Riemen von einer Transmission angetrieben werden. Diese Transmission wird ihrerseits wieder von der ihr auf der anderen Seite des Gebäudes in ungefähr gleicher Höhe gegenüberliegenden Haupttransmission angetrieben, welche, wie oben unter Maschinenkammer angeführt, von einer der 2 Maschinen Nr. 3 oder 4 mittels Rillenscheibe und 3 Hanfseilen ihre Antriebskraft empfängt. Diese Haupttransmission treibt nicht nur alle Pumpen für die Eindampfung, sondern auch die beiden Kesselspeisepumpen an, — bei letzteren durch Riemenscheibe und Riemen ein Zahnradvorgelege mit einem Triebrad aus Rohhaut —, ferner auch die Pumpen für die Speisewasserreinigung und Rohwasserförderung. Elektrischer Antrieb ist dagegen in dieser Station nicht vorgesehen — wohl aber in der Schlosserwerkstätte und in der Kalksieberei —, obgleich gerade diese Antriebsart hervorragend geeignet wäre, die Nachteile und großen Verluste bei der Kraftübertragung, welche durch die ca. 30 m lange Transmission verursacht werden, zu eliminieren.

Von der Haupttransmission direkt, ohne Zwischenschaltung eines Vorgeleges, werden angetrieben: die 3 Pumpen zur Förderung des Einspritzwassers in die 3 Kondensatoren, der Kompressor zur Versorgung der 3 Druckfässer mit Druckluft und endlich die Vakuumpumpe für die Nutschen. Die 4 Luftpumpen, System Burckhardt-Weiß, Basel, sind imstande, dauernd ein Vakuum von 73 cm Quecksilbersäule aufrecht zu erhalten, entsprechend 96 % des theoretisch möglichen Vakuums. Diese hohe Leistungsfähigkeit der Pumpen ist durch ihre Konstruktion bedingt, indem bei denselben der Einfluß der schädlichen Räume dadurch beseitigt ist, daß die, am Hubende auf der jeweiligen Druckseite im schädlichen Raum komprimierte Luft, beim Hubwechsel durch einen im Schieber eingegossenen Kanal nach der Saugseite übergeleitet und von dort beim nächsten Hub nutzbar weitergedrückt wird, während auf der Saugseite sofort Ansaugung stattfindet. Der im Schieber eingegossene Kanal bildet mit dem einzigen vorhandenen Steuerungsorgan ein starres, keiner Veränderung, Verstellung oder Abnutzung unterliegendes Stück, das auch nach jahrelangem und angestrengtem Betrieb unerreicht an Einfachheit, Exaktheit und Zuverlässigkeit funktioniert. Diese Pumpen sind einfach und leicht zu bedienen und erfordern fast gar keine oder nur wenig Reparatur. Behufs Kontrolle der Pumpenarbeit ist mit ihrem Ansaugerohr, durch Stopfen und

Glasrohr, eine kleine Glasflasche mit ca. 80 cm langem Glasrohr verbunden, welche mit Quecksilber gefüllt ist, dessen Stand jederzeit mit einem Maßstab abgelesen werden kann. Diese Luftpumpen haben Anschlußstutzen für eine 70 mm lichte Saugrohrleitung und ca. 90 mm lichte Auspuffleitung, machen ca. 150 Touren und können dabei ca. 2 cbm Luft pro Minute ansaugen; Kolbendurchmesser 200 mm, Hub 240 mm. Da die Pumpen nur gegen Atmosphärendruck, also mit einem Druckintervall von noch nicht 1 Atm. bei 72 cm Vakuum zu arbeiten haben, ist ihr Kraftbedarf sehr gering und beträgt nur einige PS.

Der Kompressor derselben Bauart, Burckhardt-Weiß, gleicht ganz genau den Luftpumpen, nur ist selbstverständlich der Auspuffstutzen mit der Druckrohrleitung und der Saugstutzen mit der äußeren Luft verbunden, außerdem ist er mit einem Kühlmantel und mit Rohranschlüssen, für Zu- und Ablauf von fließendem Wasser, ausgerüstet.

Behufs Sicherung des Kompressors, der Druckleitung und der Druckfässer, die nur ca. 1,75 Atm. Druck zum guten Funktionieren erfordern, ist in der Druckleitung ein Sicherheitsventil, auf ca. 2 Atm. eingestellt, vorgesehen. Der Kraftbedarf dieses Kompressors ist natürlich größer, jedoch ist der gesamte Kraftaufwand überhaupt hierfür nicht groß, da nur alle 2 Stunden etwa ein Druckfaß hochzudrücken ist; außerdem ist noch der Inhalt einer fertigen Pfanne mit 50grädiger KOH-Lauge, ebenfalls auf dem Umwege über das Druckfaß, mit Druckluft in die Langereservoirs zu fördern, was nur einmal im Tage nötig ist.

Die 3 Wasserpumpen, zur Versorgung der Kondensatoren mit kaltem Wasser, sind sogenannte Walzenpumpen; die beiden rotierenden Körper sitzen auf 2 Stahlachsen und gehen mit Zwischenräumen von ca. $1\frac{1}{2}$ bis 1 cm aneinander vorbei, wobei beide Körper ausschließlich gegen die Zylinderwandungen dichten. Nur der angetriebene Arbeitskolben verrichtet Arbeit, der andere Umlaufkörper steuert, nach Art eines entlasteten Rundschiebers, ohne merkliche Kraft zu gebrauchen.

Von einem ca. 35 cbm fassenden, in einer Höhe von ca. 20 m auf einem Eisengerüst in liegender Stellung montierten, zylindrischen Reservoir fließt das Kühlwasser den Saugleitungen dieser Pumpen zu, so daß sie, da andererseits an ihrer Druckleitung das, durch die Kondensation des Dampfes bei der Vermischung des Dampfes mit dem Einspritzwasser in der Kondensatorhaube entstehende Vakuum, saugend resp. hebend wirkt, unter Verbrauch von nur

wenig Kraft — nur einiger PS. —, trotzdem große Wassermengen dem Kondensator zuzuführen vermögen. Da täglich rund 123 cbm Wasser zu verdampfen sind, und für eine gute Einspritzkondensation einer Dampfmaschine die 25- bis 30 fache Wassermenge, bei einer Temperatur des Mischwassers von ca. 35°, gerechnet zu werden pflegt, so ersieht man, welehe große Wassermassen die 3 Pumpen täglich zu liefern haben. Rechnet man nur die 25 fache Menge Kühlwasser, so ergibt sich schon die Zahl von 3075 cbm, d. h. für jede Pumpe 1025 cbm pro Tag oder über 42 cbm pro Stunde. In Wirklichkeit braucht man aber in den Elektron-Werken, in denen meist genügend Wasser zur Verfügung steht, wie z. B. in Bitterfeld, Griesheim, Rheinfelden und Flix, weit mehr Kühlwasser, um ständig das hohe Vakuum von ca. 72 bis 73 cm Hg-Säule halten zu können. Dem erwähnten Hochreservoir wird in Bitterfeld das Wasser aus einer langen, wenig geneigten Saugleitung mit Fußventil und mehreren Rückschlagklappen durch 2 Pumpen, ebenfalls Walzenpumpen, jedoch von stärkerer Bauart und etwas anderer Konstruktion wie die der 3 Wasserpumpen, zugebracht. Dieses Wasser wird vor dem Gebrauch durch große Filterpressen, mit stark durchlässigen Tüchern, von den größten Unreinigkeiten, Braunkohlenteilen, Steinen, Sand usw., befreit.

Der Kondensator stellt einen ca. 1,5 m langen, ca. 1 m weiten, zylindrischen Gußkörper vor, der nach oben und unten durch aufgesetzte resp. angeschraubte, spitze Kegel beiderseits torpedo-ähnlich verläuft und im Innern eine Art nach unten spitz zulaufenden Trichters, und außen 4 Anschlußstutzen trägt: 3 große und einen kleinen. An der einen Seitenwand liegt der große Stutzen von ca. 200 mm lichter Weite für den Anschluß an die Brudenleitung, welche die Wasserdämpfe aus den Innenräumen der beiden Kochzylinder einer Pfanne zu dem Kondensator führt; gegenüber, etwas höher, befindet sich ein Stutzen von ca. 150 mm Durchmesser zum Anschluß an die Kühlwasserleitung der Wasserpumpe. Unten trägt der kegelförmig verlaufende Teil des Kondensators einen Stutzen für das Wasserfallrohr von ca. 200 mm Durchmesser, das selbstverständlich eine Länge von 10,33 m haben muß, um dem durch die Luftpumpe im Kondensator und Abfallrohr erzeugten Unterdruck von z. B. 73 cm Hg-Säule = 9,92 m Wassersäule das Gegengewicht halten und ein gleichmäßiges Abfließen des Mischwassers sichern zu können. Der obere, gleichfalls spitze Kegel des Kondensators läuft in einen Stutzen von 70 mm Durchmesser aus, der an die zu der Vakuumpumpe führende Saugrohrleitung angeschlossen ist.

Der Kondensator stellt also im Prinzip eine, der Bunsenschen Wasserluftpumpe allereinfachster Konstruktion ähnliche Vorrichtung dar, die sich von den üblichen Einspritzkondensatoren für Dampfmaschinen insofern wesentlich unterscheidet, als die eigentliche Luftpumpe, welche sonst das Gemisch von Dampf, Wasser und Luft aus dem Kondensator wegschafft, vollständig fehlt, und an deren Stelle die Vakuumpumpe getreten ist, welche nur die Luft aus dem Kondensator wegzuschaffen und damit das Vakuum herzustellen und aufrecht zu erhalten hat, während das Barometerrohr das Mischwasser (Dampf und Kühlwasser) mit seinem, mehr als dem Atmosphärendruck entsprechenden, freien Gefälle fortschafft. Die Luftmengen stammen nur zum kleinsten Teil aus dem oberen, nicht mit Lauge angefüllten Steigerraum der Kochzylinder, sondern vor allem aus dem Kühlwasser selbst, das pro cbm ca. 20 bis 22 l — je nach seiner Temperatur — enthalten kann. Pro Stunde kann demnach das Kühlwasser ca. 1 cbm Luft liefern, die durch die Vakuumpumpe entfernt werden muß. Diese Art der Kondensation erfordert, wie erwähnt, erklärlicherweise die geringste Maschinenkraft, die geringste Anzahl von Ventilen und Dichtungen, und versagt nie. Falls aus irgendeinem Grunde die Wasserzufuhr einmal abreißt, so bleibt doch das Vakuum eine Zeitlang noch bestehen, da die Vakuumpumpe ja weiter läuft; nur im Falle, daß letztere zu heiß werden sollte, muß auch sie abgestellt werden. Während dieser Unterbrechung kann das Dampfzutrittsventil zu dem Heizmantel der Kochzylinder offen bleiben, da jetzt nur weniger Flüssigkeit, als normal, verdampft wird. Beginnt dann der Zulauf des Kühlwassers von neuem, so stellt sich auch sehr bald das Vakuum im Kondensator wieder her, und die Wasserpumpe kann wieder leicht die zur Kühlung nötigen Wassermengen liefern, da an ihrem Druckrohr das Vakuum der Luftpumpe wirkt.

Ventile sind bei einer solchen Betriebsstörung oder Unterbrechung nicht zu drehen, wenn letztere nicht zu lange dauert, und die ganze Bedienung durch den Wärter hat sich nur auf die Aufsicht bzw. auf die Beobachtung des Vorganges zu erstrecken. Diese Vorzüge wiegen den Nachteil eines größeren Dampfverbrauches für die Heizung gegenüber den Triple- und Quadruple-effet-Verdampfern mehr als auf¹, weshalb auch „Elektron“ in seinen sämt-

1) Modernere Verdampfer mit Double- oder Triple-Effet, z. B. solche der Konstruktion L. Kaufmanns in Aachen, erfordern so wenig Aufsicht und Bedienung und funktionieren (auch mit automatischer Salzabscheidung)

lichen Werken dieses System zur Anwendung gebracht hat, mit Ausnahme in den „Elektrochemischen Werken“ in Bitterfeld und Rheinfelden, welche vor der Übernahme des Betriebes beider Fabriken durch „Elektron“ schon mit Triple-effet-Verdampfern ausgerüstet waren. Der weitere, oben schon betonte, Vorteil liegt in der selbsttätigen, sicheren und rationellen Wegschaffung der Salzausscheidungen vom Anfange bis zum Ende der Operation.

Betriebsführung in der Eindampfstation.

Der Betrieb gestaltet sich nach dem Vorausgeschickten nunmehr für jeden Techniker sehr einfach. Zunächst wird die Pfanne mit Bäderlauge aus den Reservoirs, mittels der erwähnten Längs- und Querrinne, gefüllt, und zwar bei geschlossenem Abdampfeintrittsventil und abgestellter Wasser- und Vakuumpumpe. Wenn die Pfanne beinahe voll ist, wird die Vakuumpumpe angestellt, um den Pfanneninhalt in die beiden Kochzylinder hoch zu ziehen, währenddem die Bäderlauge weiter zufließt, um die Pfanne genügend gefüllt zu halten, so daß die Zylinderenden in der Pfanne immer bedeckt sind und der Eintritt von Außenluft in die Zylinder verhindert wird.

Der große Schieber an der gemeinsamen Abdampfleitung von den drei Dampfmaschinen, welche äußerst sorgfältig isoliert ist, mit ca. 200 mm Durchmesser, wird nun geöffnet und der Abdampf durch die 200 mm weite Dampfleitung den Heizmänteln der Kochzylinder zugeführt, worauf eine gleichmäßige Verdampfung beginnt, welche man im ersten Stadium, solange die Lauge noch viel Salz enthält, zweckmäßig durch Drosselung des Eintritts des Abdampfs etwas mildert; es wird dann auch die Wasserpumpe angestellt und deren Wassereintritt ebenfalls gedrosselt, um ein zu hohes Vakuum und damit das zu starke Schäumen der Lauge und Verluste daran durch Überreißen mit den Brüden in den Kondensator zu verhüten, welche naturgemäß im Anfang, bei der geringen Höhe des Steigeraumes über der Lauge, am größten sind. Sobald dann die Lauge, nach Abscheidung des größten Teils des KCl, eine Konzentration von 18 bis 19° Bé. = 1,148 bis 1,15 spez. Gewicht, entsprechend einem Flüssigkeitsstand von ca. 8,5 m in den Zylindern bei 72 cm Hg-Säule erreicht hat, kann man, ohne Verlust befürchten zu müssen, nun-

so sicher, daß die hier angeführten Vorzüge moderneren Verdampfungsanlagen gegenüber, die mit viel geringerem Dampfverbrauch arbeiten, nicht mehr bestehen.

J. Billiter.

mehr voll verdampfen und Dampf- und Kühlwassereintritt ganz öffnen. Währenddessen hat der Pfannenwärter, um den Stand der Lauge in der Pfanne auf ca. 40 cm Höhe zu erhalten, behufs Abschlusses gegen die äußere Luft, öfters, in gewissen Zeitabschnitten neue Bäderlauge in die Pfanne zulaufen zu lassen; wenn die Lauge ein spez. Gewicht von 18,5 bis 19° Bé. erreicht hat, so bedeutet dies, daß 3 Volum Bäderlauge auf ca. 1 Volum cingedampft sind, d. h. daß bis dahin also ca. $21\frac{3}{4}$ cbm Flüssigkeit verdampft worden sind.

Mit zunehmender KOH-Konzentration scheidet sich der Rest des KCl immer mehr ab, bis die fertige 50cr Lauge nurmehr noch ca. 12 bis 16 g KCl im Liter hat. Beim Abkühlen in den Lagerzylindern, in welche die Lauge dann übergedrückt wird, scheidet sich dann noch ein großer Teil dieses Salzes weiter aus, so daß die Versandlauge, je nach der Länge der Lagerzeit, oft nur noch 9 g KCl enthält. Man kann indessen den Salzgehalt von vorneherein mit Sicherheit erniedrigen, wenn man die Lauge gleich auf 52 bis 53° Bé. eindampft, und sie erst beim Versand, in den Eisenfässern selbst, durch Wasserzusatz auf den Verkaufsgrad 50° Bé. bringt; es gelingt dann bis zu einem Gehalt von 5 bis 6 g herunterzukommen, jedoch ist diese Manipulation nur bei warmer Witterung anzuraten, da es im Frühjahr und Herbst schon bei kühlen Nächten passieren kann, daß festes $\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O}$ in Tafeln und Platten in den Lagerzylindern auskristallisiert, das dann nur sehr schwierig wieder in Lösung zu bringen ist.

Während dieser Zeit obliegt dem Pfannenwärter, außer dem zeitweiligen Nachziehen von Bäderlauge in die Pfanne, nur die Aufsicht über die Nutsche, für deren gleichmäßige Bedeckung mit ausgesoggetem Chlorkalium er Sorge zu tragen hat, um eine doppelte Arbeit der Pfannenschnecke und des Elevators zu vermeiden. Wie erwähnt, sind in $2\frac{1}{2}$ Tagen = 5 Schichten in jedem System ca. 25 bis 30000 kg Salz aus der Nutsche in die Lutte und die darunter liegende Schnecke zu heben, so daß die Pfannenwärter, dank der mechanischen Ausbildung der Apparatur, nicht überanstrengt sind, sondern hauptsächlich zu beobachten haben. Mit der Wartung der diversen Pumpen für ihren Betrieb haben sie nichts zu tun, sondern sich nur mit dem Maschinenwärter zu verständigen, der ihren Angaben nachzukommen hat. — Wie oben S. 49 nachgewiesen, sind in den drei Systemen pro 24 Stunden rund 123 cbm Wasser zu verdampfen, welche zu ihrer Verdampfung im Simple- oder Mono-System, ebenfalls rund 123000 kg Dampf, d. i. von ca. 686 PS. i. erfordern, so daß für Bäderheizung Dampf von 920 — 686, d. i. von 234 PS. i. verfügbar

bleibt, wenn eine Maschine mit Kondensation arbeitet. Würde man aber, anstatt im Mono-System, größtenteils im Double-effet-System verdampfen, so würde zum Verdampfen der 123 cbm Wasser nur Auspuffdampf von ca. 420 PS.i. nötig sein, wie folgende Rechnung zeigt, bei der angenommen ist, daß bis zu 40° Bé. mit Double-effet, und von 40 bis 50° Bé. im Mono-System eingedampft wird: Im Double-System bis 40° Bé. erfordern: 1. 103,971 cbm + 4 % = 4,158 cbm Waschwasser, $\Sigma = 108,129$ cbm Flüssigkeit = $108,129 \text{ cbm} \times 0,55 \text{ kg Dampf pro l zu verdampfender Flüssigkeit}$, d.h. = 59470 kg; 2. $14,852 \text{ cbm} + 4 \% = 0,594 \text{ cbm}$, $\Sigma = 15,446 \text{ cbm}$ von 40 bis 50° Bé. erfordern $15,446 \text{ cbm} \times 1 \text{ kg Dampf} = 15446 \text{ kg Dampf}$; in Summa wären also nötig

1. 59470 kg Dampf

2. 15446 „ „

Σ 74916 kg Dampf, d. i. von 416 PS. i.,

d. h. mit anderen Worten: Der Abdampf einer Maschine würde hinreichen, um sämtliche Laugen einzudampfen und den Betrieb in diesem Status zu erhalten; falls dann aber zwei Maschinen mit Kondensation arbeiteten, wäre allerdings nicht genügend Abdampf für Bäderheizung disponibel, da 500 PS. i. (420 + 80 PS. für Kraftzwecke) nur 90000 kg Dampf liefern, so daß nur 90000 — 74916 = 15084 kg verfügbar wären, was zu wenig ist, da ca. 42000 kg benötigt werden. Abwechselnd mit zwei und einer Maschine zu arbeiten, würde für die Bäderheizung nicht dienlich sein, da bei solchem Betriebe die Temperatur von 94° C dauernd nicht aufrechterhalten sein würde, was wohl der Hauptgrund ist, daß man bei Elektron von einer solchen Verteilung der Eindampfarbeit auf Double- und Mono-effet-System abgesehen und das Mono-System allein bevorzugt hat. Letzteres erfordert überdies absolut keine Ventilumstellungen, weder bei den Dampfmaschinenkondensatoren, noch bei den Eindampfzylindern, und auch keine Betriebsunterbrechungen, wie dies beim Double-System nötig sein würde, denn bei dem Hintereinanderschalten der zwei Verdampfzylinder müßten die Brüden von Zylinder 1 den Heizmantel vom Kochzylinder 2 heizen, und nur Heizmantel 1 würde Abdampf von der Auspuffleitung direkt empfangen; dies würde aber wieder bedingen, daß der Heizdampf- bzw. Kondenswasseraustritt vom Heizmantel des zweiten Zylinders mit einem Rezipienten verbunden wäre, der seinerseits wieder an die Vakuumpumpe und das Kondenswasserbassin in der Erde angeschlossen sein müßte, um auch das Vakuum im Kochzylinder 1 herzustellen. Der Betrieb mit dem Rezipienten hätte

aber entweder ein jedesmaliges Abstellen des Ventils zur Vakuumleitung nach der Luftpumpe, sowie des Austrittsventils für das Dampf-
wasser aus dem Heizmantel des zweiten Zylinders nach dem Re-
zipienten zur Folge, so oft das Kondenswasser des letzteren ent-
leert werden sollte, — was in 24 Stunden ziemlich oft der Fall sein
müßte, wenn die Dimensionen des Rezipienten nicht zu übermäßig
groß ausfallen sollen —, oder aber es müßte der Rezipient mit
einem 10,33 m hohen Heberrohr ausgerüstet sein, welches ohne
Beeinträchtigung des Vakuums selbsttätig den Abfluß des Kondens-
wassers gestattete. Letzterer Bedingung wird man aber in den
meisten Fällen nur schwer genügen können wegen der Niveau-
differenzen zwischen dem tiefliegenden Austritt des Dampf-
wassers aus Heizmantel von Zylinder 2 und dem notwendigerweise hoch-
liegenden Flansch des Anschlußstutzens des Fallrohres an den
Rezipienten. — Es ist daher verständlich, wenn Elektron den
höheren Brennmaterialverbrauch lieber in den Kauf nahm, als auf
die Vorteile der Bäderheizung und des automatischen Betriebes mit
dem Mono-System verzichtete; anstatt sich von theoretischen Be-
rechnungen leiten zu lassen, die zwar unanfechtbar sind, im Grunde
genommen jedoch als Endresultat eine Ersparnis nicht ergeben
haben würden, ist man praktischen Erwägungen gefolgt, wie auch
Tabelle I S. 46 klar verdeutlicht. — Unerläßlich ist für einen
verlustlosen Betrieb nach vorstehendem Verdampfverfahren eine
Höhe des Abfall- oder Barometerrohres für das Mischwasser von
Unterkannte des Wassereintritts in den Kondensator bis Ausfluß-
öffnung des Fallrohres von 10,33 m, bzw. muß, wenn dieses letztere
in eine geschlossene Grube mit Überlauf mündet, die Höhe von
diesem Überlauf bis zum Wassereintritt 10,33 m betragen, andern-
falls sich sehr unliebsame Erscheinungen beim Verdampfen zeigen,
wie allmähliches Nachlassen des Wasserabflusses aus dem Fall-
rohr, gänzliches Aufhören desselben, dem dann ein plötzliches
Herabstürzen von Wassermassen folgt, so daß der Überlauf zur
Wegführung nicht genügt und die Grube allseits überfließt, wo-
bei sich dann die weitere Erscheinung zeigt, daß dieses Wasser
durch Lauge aus dem Inneren des Kochzylinders ein milchiges
Aussehen erhalten hat, veranlaßt durch die Fällung der Kalk- und
Magnesia-, sowie Eisensalze durch das Ätzkali der Lauge. Es ist
dies ja auch leicht erklärlich, wenn man erwägt, daß einem Vakuum
von 72 cm Hg-Säule eine Länge der Wassersäule im Fallrohr von
ca. 9,78 m entspricht, einem solchen von 73 cm eine Länge von ca.
9,92 m; ist diese z. B. nur 9,5 m, so wird das Fallwasser nicht abfließen

können, da ihm durch das Vakuum von 72 oder 73 cm das Gleichgewicht gehalten wird. Es wird daher das Wasser im Kondensator steigen, bis seine Säule eine Länge von 9,78 resp. 9,92 m erreicht hat. Während dieser Zeit ist natürlich die Verdampfung in den Kochzylindern verlangsamt und die Brüdenentfernung ziemlich sistiert; wirkt nun die verlängerte Säule mit ihrem erhöhten Fallgewicht, so stürzt der ganze Kondensatorinhalt mit einem Male herab und erzeugt dabei eine plötzliche, rapide Verdampfung in den Kochern, wodurch ein starkes Aufschäumen des Inhalts des Kochzylinders eintritt, das große Kalilaugeverluste nach sich zieht. Dies abwechselnde Hängen und plötzliche Abreißen der Wassersäule des Fallrohrs setzt sich zuweilen stundenlang fort, wenn die Pfannen- und Pumpenwärter nicht genügend aufpassen und das Vakuum durch Drosseln des Wasserzuflusses zu dem Kondensator nicht künstlich herabmindern. Ein solcher verlustbringender Betrieb ist nur die Folge einer mangelhaften Ausführung beim Bau der an sich richtig konstruierten Anlage, da mit Ausnahme zweier Elektron-Werke in Bitterfeld die übrigen Werke diesen Fehler nicht aufweisen sollen.

III. Station. Verdampfen der 50grädigen Kalilauge und Verschmelzen derselben auf festes Ätzkali mit ca. 90,5% KOH-Gehalt.

Während früher 75 bis 80% des durch die Chlorkalium-Elektrolyse erzeugten Ätzkalis in Form von 50 er Lauge mit 1,53 spez. Gewicht, entsprechend ca. 49,4 Gewichtsprozent KOH, in eisernen, elektrisch geschweißten Fässern mit Gewindestopfen versandt wurde, die meist für die Seifenfabrikation, — Schmierseifen, Silberseifen, Terpentinseifen usw. —, sowie für die Oxalsäurefabrikation, — Schmelzen von Sägemehl mit KOH, das hierfür nicht durch NaOH ersetzt werden kann —, Verwendung fand, ist durch die gesteigerte Produktion der neu in Betrieb gekommenen Chlorkaliwerke die Unterbringung der Produktion immer schwieriger geworden, weshalb ein großer Teil der 50grädigen Lauge auf festes KOH weiter verarbeitet werden muß. Ungleich dem bekannten Verfahren beim Verdampfen von 50-grädiger NaOH-Lauge und Verschmelzen auf festes NaOH mit 70° Gay-Lussac, entsprechend ca. 90,3% NaOH-Gehalt, das anstandslos in gußeisernen Pfannen erfolgen kann, zeigte sich bei den bezüglichen Versuchen mit Ätzkali, daß solche gußeisernen Gefäße, auch wenn sie aus sogenanntem Neutrалеisen bestehen, der Einwirkung des schmelzenden KOH nicht standzuhalten vermögen, sondern stark angefressen und bald durchlöchert

werden. Es machte sich daher die Anwendung eines anderen, widerstandsfähigeren Materials erforderlich, als welches metallisches Nickel befunden wurde, das bei dem heutigen vervollkommeneten Stande der mechanischen Fabrikationsverfahren in beliebiger Kessel-, Schalen- oder Zylinderform von deutschen Nickelwerken bezogen werden kann. „Elektron“ wendet die Nickelgefäße in Gestalt stark konischer Zylinder an, die etwa 1,1 m hoch sind, einen oberen lichten Diameter von ca. 1,3 m und einen Bodendurchmesser von ca. 0,6 m haben und etwa 750 l Lauge fassen können, da die Kessel während des Eindampfens, des Effloreszierens halber, nicht bis an den Rand gefüllt werden dürfen. Bei einem spez. Gewicht des festen KOH à 90,5 % mit rund 1,9 können demnach aus einem solchen Kessel ca. 1300 bis 1400 kg geschmolzenen Ätzkalis geschöpft werden. In langjährigem Betrieb mit solchen Kesseln hat sich nun die merkwürdige Tatsache ergeben, daß diese, obwohl von ein und derselben Firma geliefert, eine verschiedene Widerstandsfähigkeit gegen das schmelzende KOH zeigen, denn, während manche Kessel, — bei gut geleiteter Befuerung, d. h. keinem Überschuß an Kohlenoxyd enthaltenden Feuergasen —, oft monatelange Schmelzkampagnen aushalten, zeigt sich bei manchen Kesseln die Erscheinung, daß sie öfters nach kaum dreitägigem Betrieb undicht zu werden und zu tropfen beginnen. Obwohl dann solche Kessel sofort wieder von ihrer Feuerstelle herausgenommen und gründlich an Nähten und Nieten nachgestemmt zu werden pflegen, ist es doch mit der Lebensdauer und Betriebsfähigkeit dieser Kessel in der Regel schlecht bestellt, da sie fortwährend Anlaß zu Reparaturen und Betriebsstörungen geben. Es liegt nahe, hier als Grund dieses Übels auf die Fabrikationsmethode des reinen Nickelmetalls bzw. auf die Art der Sauerstoffentfernung aus dem geschmolzenen, ca. 99,5 % Nickel enthaltenden Metallbad zu verweisen, bei welcher nach Oxydation des Kohlenstoffgehaltes des Ni's, der häufig 1 bis 2 % und mehr betragen kann, mittels reinem Braunstein oder Kaliummanganat resp. Permanganat, der Überschuß des Sauerstoffs entweder mit Aluminium-, Magnesium- oder Natriummetall weggenommen zu werden pflegt, so daß kein Überschuß des Reduktionsmittels in dem Metallbad zurückbleibt. Hierbei kann es nun sehr leicht passieren, daß trotz aller Vorsichtsmaßregeln Aluminium, Magnesium oder Natrium im Nickel verbleibt, das dann als Nickellegierung vorhanden ist und durch Bildung eines Elements gegenüber dem Nickelmetall, mit geschmolzenem KOH als Elektrolyten, sehr wohl zur schnellen Zerstörung

eines eine solche Legierung enthaltenden Nickels Veranlassung geben kann. Weit rationeller würde es daher sein, die Hauptmenge des Sauerstoffes mit Al oder Mg oder Na wegzunehmen und zum Schluß mit z. B. Phosphornickel vollends fertig zu desoxydieren — event. auch mit Siliciumnickel —, die beide viel leichter und bequemer zu dosieren sind, so daß ein Überschuß daran viel sicherer als bei Verwendung der drei Metalle ausgeschlossen werden kann. Es muß auffallen, daß die Nickel-Kessel-fabrikanten selbst noch nicht auf die Ursache der Kesselzerstörungen gekommen sind und Abhilfe geschaffen haben, die ziemlich nahe

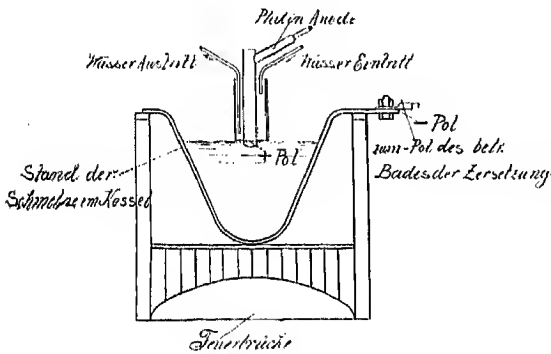


Fig. 9. Schmelzkessel für Ätzkali.

liegt. — Die Kessel sind aus trapezförmig zugeschnittenen, ca. 4 mm dicken Blechen zusammengesetzt, die überlappt sind und dann mittels Nickelnieten zusammengepreßt werden, worauf die Nähte resp. Überlappungsstellen, ebenso wie die Niet-

köpfe, ihrer ganzen Länge nach nachgestemmt werden; Fig. 9 gibt den Schnitt eines Schmelzkessels wieder.

Vielleicht ließen sich mit einem Dräger-Brenner die Überlappungen und auch die Nietköpfe mittels eines Gemisches aus komprimiertem Wasserstoff und Sauerstoff, bei überwiegendem Wasserstoffgehalte, künftig rationeller zusammenschweißen, wodurch unzweifelhaft eine weit größere Lebensdauer der recht teuren Nickelkessel — das verarbeitete Kilogramm Metall kostet ca. 7 M — erzielt werden würde, das Fehlen leicht angreifbarer Nickellegierungen vorausgesetzt. Die Bleche sind oben im rechten Winkel umgebogen, so daß ein Kragen entsteht, der sich auf das Mauerwerk der Feuerung legt und damit Kessel nebst Inhalt trägt; unten sind die Bleche zu einem gewölbten Boden zusammengebogen, überlappt und darauf ebenfalls vernietet und verstemmt. Je vier Kessel liegen mit Zwischenräumen in einer Reihe nebeneinander, ca. 1 m von der Wand, und von der gegenüberliegenden Reihe von ebenfalls vier Kesseln durch einen mehrere Meter breiten Gang getrennt, der zur Heranschaffung des Brennmaterials für die Feuerungen der Kessel dient,

die sich an der Vorderseite befinden, so daß die Feuerungen der beiden Reihen einander zugekehrt sind, während der Fuchs eines jeden Kessels mit einem kurzen Ansatz direkt in den Kanal zum Schornstein mündet.

Die Feuerungen sind sehr primitiv und bestehen aus Planrosten mit quadratischen Roststäben; damit die Feuergase nicht unausgenutzt zwischen Kesselboden und Mauerwerk den Fuchs verlassen, ist der ganzen Breite nach unter dem Kesselboden und parallel den Rostträgern — senkrecht zu den Roststäben — eine Feuerbrücke aus ff. Steinen gewölbeartig aufgeführt, welche sich dicht an den Kesselboden anlegt und den Feuergasen nur unter der ca. 35 cm hohen Feuerbrücke her einen Schlitz nach der anderen Kesselhälfte und dem Fuchs freiläßt, so daß die Hauptmenge der Gase gezwungen ist, den Oberteil der Kessel zu umspülen, ehe sie den Fuchs, dessen Querschnitt mittels eines Schiebers reguliert werden kann, passieren können. Die Rostfläche ist bei dem geringen Brennmaterialverbrauch unverhältnismäßig groß, d. h. vielfach so groß, wie erfahrungsgemäß genügt. Der Verbrauch z. B. an Braunkohle mit ca. 2,6 facher Verdampfung beträgt im Mittel zum Eindampfen und Schmelzen von 50 er Lauge bis zu festem KOH mit 91 %: nur 190 bis 200 kg pro 100 kg KOH, was also einem Steinkohlenverbrauch von ca. 69 bis 70 kg, bei 7,5 facher Verdampfungsfähigkeit der letztern, entsprechen würde. Das Eindampfen der Lauge geschieht unter Durchgang von Gleichstrom, doch ist es während des Verdampfens von 50 bis 80% KOH nicht unbedingt erforderlich, die Kesselwandung negativ, d. h. als Kathode zu schalten und elektrischen Strom dem Bad zuzuführen; man kann jedoch, um ein gleichmäßiges, stoßfreies Sieden zu etablieren, schon in diesem Stadium einen Strom mäßiger Stärke von z. B. 30 bis 40 Amp. hindurchschicken, der ja für Oxydationszwecke, zur Herstellung rein weißen Ätzkalis, nicht verloren ist, sondern sich nachher in der geringeren Färbung der 80-prozentigen Schmelze geltend macht. Jedenfalls ist es ratsam, spätestens bei 80% KOH-Gehalt mit dem Einleiten von Strom zu beginnen, welcher der Schmelze mittels kleiner, mit Wasser gekühlter Platinanoden von Heracus, Hanau, zugeführt wird, und dessen Stromstärke, je nach Wunsch, durch tieferes oder geringeres Eintauchen derselben, ohne Hilfe eines Rheostaten ziemlich gut reguliert werden kann. Etwa sich erforderlich machende größere Korrekturen nimmt man durch Anlegen der positiven und negativen Stromklemmen an verschiedene Bäder z. B. Bad Nr. 5 und Nr. 9 oder auch maximal an Nr. 10 vor, d. h. also an zwei, durch eine Differenz

von 4. bzw. 5 getrennten Bädern der Zersetzung, die eine elektromotorische Kraft von $4 \times 3,65 \text{ V.} = 14,6 \text{ V.}$ resp. $5 \times 3,65 \text{ V.} = 18,25 \text{ V.}$ liefern, was mehr als genügt, da man meist mit der von 3 Bädern, also mit ca. 11 Volt ausreicht. Die Platinanoden stellen kleine, ca. 7 cm lange und ca. 2 cm weite, vorn spitz zulaufende Zylinder dar, welche einen äußeren Kühlmantel tragen, der von Wasser durchflossen wird und zu diesem Zwecke am hinteren Ende einen Ansatz für den Wasseraustritt und einen Ansatz zu dem durch den Kühlmantel nach vorn führenden Rohre für den Wassereintritt hat. Bei der erforderlichen Aufsicht, d. h. der nötigen Sorge für genügendes Kühlwasser, können diese Elektroden jahrelang halten, wenn sie nicht, was leichter und häufiger vorkommt, eine mechanische Beschädigung durch Stoß oder Schlag erleiden, wohingegen der chemische Angriff durch das KOH resp. den naszierenden Sauerstoff sehr geringfügig ist. Als Kathode dient die ganze Kesselwandung des Nickelkessels selbst, der somit gegen die Einwirkung des schmelzenden Ätzkalis kathodisch erregt wird; zurückgeleitet wird der Strom zu dem an der Wand — ebenso wie der positive Draht — verlegten negativen Draht und damit zu dem betreffenden Bad der Zersetzung durch einen an die Kesselwandung angeschraubten Nickelblechstreifen und blanken Kupferdraht. Man begnügt sich in der Regel mit einem Strom von ca. 200 Amp. während der Dauer eines Tages, wonach das KOH meist eine rein weiße Farbe zeigt; bei stärker gefärbten Laugen muß eventuell ein Strom von 400 Amp. angewandt werden; auch setzt man dann wohl zur Verstärkung der Oxydationswirkung des Stroms Salpeter zu oder auch — was zu widerraten ist — Schwefelblüte, welche letztere, zu Schwefelsäure oxydiert, nunmehr bei der Elektrolyse das Oxysulfon Daniells: SO_4 liefert, das unter Wasserzersetzung stark reaktionsfähigen Sauerstoff in statu nascendi liefert. Ein Schwefelzusatz ist unbedingt zu verwerfen, da er sich ganz als schwefelsaures Kalium in dem festen KOH wiederfindet und dieses also verunreinigt bzw. für manche Verwendungsarten unbrauchbar macht, im Gegensatz zum Salpeter, der sich beim Schmelzen vollständig zersetzt in KOH und nitrose Gase, das KOH also nicht verschlechtern kann. In elektrotechnischer Hinsicht sind alle Schmelzkessel parallel geschaltet, indem Anode und Kathode mittels Klemmschrauben direkt an die den Strom liefernden positiven und negativen Leitungen angeschlossen sind, welche hinter den Kesseln an der Mauer entlang auf Dübeln mit Isolierknöpfen verlegt sind, so daß eine Einregulierung mit Rheostat nicht stattfindet, ja sogar

nicht mal eine regelmäßige Messung der die einzelnen Kessel mit Strom versorgenden Abzweige vorgesehen ist, infolgedessen man total unsicher ist, welche Strommengen den einzelnen Kesseln zugeführt werden. Daß diese sehr verschieden sein müssen, ist klar, da sie natürlich von dem Widerstand der einzelnen Kessel hinsichtlich des spezifischen Widerstandes des Elektrolyten resp. dessen Konzentration, dann demjenigen der Anoden bzw. von dem Grade der Eintauchung, endlich demjenigen der Übergangswiderstände abhängen, die selbstverständlich nie gleich sein können. Wenn auch mal ab und zu ein Ampèremeter in eine Abzweigung eingeschaltet wird, so kann man daraus doch nichts über die Stromstärken der übrigen 7 Abzweigungen entnehmen, weshalb sich vielmehr empfehlen würde, mit absolut gleichem Strom in allen Kesseln zu arbeiten, was einfach durch Hintereinanderschalten derselben, mit Verlegung des Ausschalters für jeden Kessel in den Nebenschluß, zu bewirken wäre, so daß bei geschlossenem Ausschalter der betreffende Kessel vom Stromkreise abgeschaltet und bei geöffnetem Ausschalter der Kessel eingeschaltet wäre, wie jedem Elektrotechniker geläufig ist. Zweckmäßig würde man die Ausschalter aus der Nähe der Kessel hinweg hinter diese in die Nähe der Wand verlegen, um einer Verunreinigung durch Lauge und dadurch veranlaßtem Kurzschluß vorzubeugen. Macht sich dann bei einem Kessel, der intensiveren Färbung seines Inhaltes halber, die Behandlung mit einer größeren Strommenge wünschenswert, so kann dem durch frühere Einschaltung des Kessels leicht abgeholfen werden, so daß derselbe Strom nur längere Zeit wirkte. Auf diese einfache Weise wäre Garantie für die Zuführung einer bestimmten Strommenge zu jedem Kessel gegeben und alles Glauben, d. h. Nichtwissen, fiele weg; selbstverständlich wären dann alle Platinanoden gleichmäßig einzutauchen und eine Regulierung mit diesen fiele weg; der Einbau eines Ampèremeters nebst Parallelrheostaten für 200 bis 300 Amp. Stromstärke in den Stromkreis wäre selbstverständlich, die Hauptregulierung erfolgte jedoch durch Zu- oder Abschaltung eines Bades der Zersetzung.

Gespeist werden die Schmelzkessel von einer, der Wand entlang laufenden, schmiedeeisernen Laugeleitung, die ebenso viele Abzweigstutzen, wie Kessel vorhanden sind, mit Hahn, kurzem Rohransatz und beweglichem Verbindungsstück trägt, welches letztere beiden durch ein kurzes Stück Gummischlauch mit Einlage, dicht aneinanderstoßend, verbunden sind. Diese Laugeleitung ist an die Laugeleitung von den Lagerzylindern her, zum Füllen der Versandfässer

mit 50 er Lauge, angeschlossen. Je nach dem Sinken des Flüssigkeitsstandes in den Schmelzkesseln wird 50 er Lauge nach Bedarf zugelassen und der Kessel stets ziemlich gefüllt gehalten, einmal um die Feurgase auszunutzen, dann auch um die obere Kesselwandung vor Überhitzung zu schützen. Der Zulauf der kalten 50grädigen Lauge zu dem hoch erhitzten Kesselinhalt kann anstandslos und ohne jegliche Gefahr geschehen; würde man dagegen dem schmelzenden KOH Wasser zuführen wollen, so würde dies sehr gefährlich sein und schwere Verletzungen durch explosionsartig aus dem Kessel herausgeschleuderte Ätzkalistücke nach sich ziehen können. Um daher zum Schlusse der Operation eine etwa nötige Verdünnung der fertigen Schmelze mit Wasser mit Sicherheit zu umgehen, ist es unbedingt erforderlich, sobald die Schmelze dickflüssig wird — was eine herausgenommene kleine Probe je nach der Schnelligkeit des Erstarrens anzeigt —, häufiger Proben zu nehmen und Analysen auf den KOH-Gehalt anzustellen, damit der garantierte Verkaufstiter von 90,5 % KOH nicht unter- und auch nicht zu sehr überschritten wird. In der Regel unterbricht man die Prozedur und zieht das Feuer, wenn die Schmelze ca. 90,4 % zeigt, und läßt bei ziemlich geschlossenem Feuerschieber die Schmelze abkühlen, wobei die Wärme der Feuerung resp. des Mauerwerks und der Feuerbrücke genügt, den Gehalt auf ca. 90,7 bis 90,8 % KOH-Gehalt zu treiben, was erwünscht ist, um sicher den Titer von 90,5 % unter allen Umständen, auch beim Versand nach überseeischen Ländern, zu erreichen. Das Ausschöpfen geschieht mit Nickellöffeln, kann aber auch, fast ebenso gut, mit schmiedeeisernen Löffeln, die an lange eiserne Stiele angenietet sind, geschehen, und zwar direkt in geschlossene, eiserne Trommeln von ca. 50 cm Höhe und ca. 36 cm l. W., die gefüllt netto etwa 100 kg fassen, und deren Einschöpföffnung oben in der Mitte des Deckels durch ein Schutzblech mit Dichtungsunterlage und Schrauben verschlossen wird. Auf eine fertige Schmelze kommen so, wenn der Kessel seine richtige Füllung hatte, ca. 13 Trommeln, da ein völliges Leerschöpfen des Kessels bei der Tiefe desselben sehr umständlich und außerdem auch unnötig ist; häufig sind es jedoch nur 12 Trommeln, wenn der Schmelzer es nicht verstanden hat, rechtzeitig genügend Lauge nachzuziehen. Es sind auch noch andere Sorten von Trommeln, die ca. 150 und 200 kg fassen, üblich, sie werden aber nur auf spezielle Bestellung gefüllt. Das Eisenblech der Trommeln ist nur $\frac{2}{3}$ mm stark; das eine Blech, welches die vertikale Trommelwand bilden soll, erhält auf einer Biegemaschine zunächst seinen

Radius, dann werden die senkrechten Enden umgebördelt und ineinandergefalzt und durch einige kleine Nietchen, die kalt vernietet werden, festgehalten. Boden und Deckel, aus je einem passend zu rechtgeschnittenen Blech bestehend, werden gleichfalls umgebördelt, dann mit dem oben und unten ebenfalls umgebördelten Rande des vertikalen Zylinderbleches ineinandergefalzt und mit kleinen Nieten befestigt. Bei geeigneter Werkstatteinrichtung mit Blechbiege-, Blechabrichte- und Bördelmaschinen gestaltet sich die Anfertigung dieser Trommeln, die außerdem noch für den Versand von gepreßtem Chlorkalk dienen, in eigener Regie sehr einfach und rentabel.

Vorstehend beschriebenes Verfahren der Herstellung des festen KOH mit elektrischem Strom ist übrigens kein von „Elektron“ erdachtes oder ausgearbeitetes Verfahren, sondern hat Sinding-Larsen zum Entdecker, dem es unter Nr. 82 876 vom 20. April 1894 als D.R.P. geschützt worden ist, und von dem „Elektron“ eine Lizenz erworben hat; der Patentanspruch lautet: „Verfahren, Metallgefäße gegen die Einwirkungen von Säuren und anderen ätzenden Flüssigkeiten zu schützen, darin bestehend, daß die Gefäße als Pol in einen von einer Elektrizitätsquelle gespeisten elektrischen Gleichstromkreis eingeschaltet werden, dessen anderer Pol von einer in die Flüssigkeit eingetauchten, chemisch indifferenten Elektrode gebildet wird.“ In der Beschreibung wird speziell die Anwendung für schmelzendes Ätzkali empfohlen. — Außer der Verarbeitung der Kathodenflüssigkeit zu 50er Lauge und festem KOH betreibt „Elektron“ in einem Werke noch die Umwandlung der 50er Lauge in kalcinierte Pottasche mit ca. 99,5 bis 99,7 % K_2CO_3 -Gehalt, welche aber aus dem Rahmen einer Beschreibung der Alkalichlorid-Elektrolyse herausfällt, da sie mit ihr eigentlich nichts gemein hat, weshalb sie hier nur kurz erwähnt sei. Es wird keinem Industriellen einfallen, aus KOH: K_2CO_3 zu machen, im Gegenteil wurde alles KOH vor Entstehung der Alkali-Elektrolysewerke fast ausschließlich aus: $K_2CO_3 + Ca(OH)_2$ dargestellt; es sind nur spezielle Handelsinteressen, die „Elektron“ als leitende Firma im Verkaufssyndikat für KOH veranlaßt resp. genötigt haben, den Seifenfabrikanten außer der 50er Lauge auch die in ihrem Betrieb (als Füllsel) benötigte Pottasche mitzuliefern, da die Konsumenten beide Artikel von früherer Zeit her aus einer Hand zu kaufen gewohnt waren, andernfalls dieser nicht nur unrentabel, sondern direkt verlustbringende Betrieb sicher nicht von „Elektron“ aufgenommen worden wäre. Er beruht darauf, daß die (auf ca. 15 bis

20° Bé.) stark verdünnte 50er Lauge mit aus Kalkstein entwickeltem Kohlensäuregas in Karbonisierapparaten mit tellerförmiger Innenanordnung bekannter Konstruktion gesättigt wird, indem das zur Befreiung von schwefliger Säure vorher über mit Wasser berieselten Kalkstein geleitete Kohlensäuregas in sie von unten eingeleitet wird, während die verdünnte KOH-Lauge dem aufsteigenden Gasstrom von oben nach unten entgegenfließt. Die ausgesättigte Lösung wird in Verdampfern konzentriert bis zur Ausscheidung der Pottasche, letztere abgenutscht und mit reiner Pottaschelösung zur Entfernung des Chlorkaliums und Chlornatriums sowie des Kaliumferrats ausgedeckt, worauf die breiigen Kristallmassen in einer Thelenpfanne getrocknet und calciniert werden. Bei der Saturation ist hauptsächlich darauf aufzupassen, daß alles KOH unbedingt karbonisiert ist, andernfalls Kaliumferrat in die Pottaschekristalle mit übergeht; eine Übersättigung mit CO_2 -Gas ist aber ebenso vom Übel, da sie einmal einen Verlust an CO_2 bedeutet, sodann aber auch eine vermehrte Löslichkeit des Ferrats zu befördern scheint, jedenfalls empfiehlt sich als am rationellsten, eine ganz minimale Übersättigung der Lauge mit CO_2 . Wie bemerkt, kann diese Fabrikation Interesse nicht erregen, sondern muß als notwendiges Übel betrachtet werden.

IV. Station. Chlorkalkfabrik.

Wie schon bei der Zersetzung erwähnt, entspricht jedem System dort ein Kammersystem hier, so daß also auch 3 Kammer-systeme hier vorhanden sind. Das Chlorgas von jedem System von 30 Bädern wird, getrennt von dem Gas der andern Systeme der Zersetzung, seinem zugehörigen Kammersystem zugeführt in einer ca. 120 mm weiten Bleirohrleitung, und zwar einem Hauptverteiler mit Wasserverschluß — aus beweglicher Glocke und einem feststehenden Zylindermantel aus verbleitem Eisenblech bestehend, mit Chlorcalciumlösung als Sperrflüssigkeit —, der in der Mitte der 4 ihn umgebenden Kammern montiert ist, von wo das Gas mittels 4 Nebenverteilern — je eines an dem Kopfe einer jeden Kammer — je nach der Stellung des Haupt- und eines Nebenverteilers in die betreffende gewünschte Kammer eingeleitet wird, worüber unten noch ausführlich zu sprechen sein wird.

Jedes Kammersystem besteht aus 4 Kammern, die abwechselnd alle 4 Tage einmal geleert werden, so daß jeden Tag eine Kammer zu entleeren ist. Rationeller wäre es zweifellos, um Gasverluste aus der letzten Kammer, deren Ausgang behufs Vermeidung von

Chlorgeruch in der Fabrik an einen Kaminzug bzw. den Schornsteinzug angeschlossen ist, mit Sicherheit zu verhüten, 5 Kammern in einem System zu vereinigen, so daß stets, auch wenn eine Kammer als fertig abgestellt und aus dem Turnus ausgeschaltet ist — was fast immer der Fall ist —, 4 Kammern immer in Reihe geschaltet blieben, womit jeder Gasverlust ausgeschlossen wäre! Die dadurch bedingten höheren Anlagekosten würden sich durch besseres Ausbringen an Chlorkalk gut verzinsen und sehr bald bezahlt machen. Da es etwa alle 10 bis 12 Tage vorkommen kann, daß in einem System 2 Kammern, weil fertig, abgestellt sind, so sind in diesem Falle nur 2 Kammern hintereinander geschaltet, und ist dann ein Verlust an Gas unvermeidlich, da, um einen Austritt des Chlors aus der zweiten Kammer zu verhüten, deren Ausgang mit dem Schornstein direkt verbunden sein muß, wenn Arbeiter sich in der Fabrik aufhalten und Kammern leeren, oder neue beschicken sollen. Aus gesundheitlichen Rücksichten sollte von Staatsaufsichtswegen eine solche Betriebsführung verboten und die Leerung von 2 Kammern in einem System an einem Tage strikt untersagt sein, wenn eben das Kammersystem 5 Kammern nicht umfaßt, wie es bei Elektron durchgehends der Fall ist. Bei 4 Kammern der Elektronwerke sollte lediglich durch stärkere Chargierung der Kammern diesem Übelstand der gleichzeitigen Abstellung von 2 Kammern vorgebeugt, und damit ein solcher gesundheitsschädlicher Unfug abgestellt werden; ohne direkten Schornsteinzug ist es an solchen Tagen in der Fabrik nicht auszuhalten und der Aufenthalt darin ein menschenunwürdiger.

Die Kammern sind, um ihre Entleerung von außen in darunter gestellte Fässer bewirken zu können, in ca. 1,80 m Höhe über dem Fabrikflur errichtet, so daß man bequem darunter aufrecht hingehen kann; das früher in England übliche, noch in der Höpfnerschen Fabrik in Förfurt a. d. Lahn angewandte System, die Kammern durch in denselben selbst sich aufhaltende Arbeiter entleeren zu lassen, ist bei „Elektron“ nie zur Anwendung gekommen. Fig. 10 gibt eine rein schematische Ansicht einer Kammer wieder. Zum Tragen der Kammer ist in Abständen von ca. 1,50 m eine Reihe von Säulen aus Stein auf einer Seite, und im Abstand von ca. 8 m parallel dazu, eine zweite Reihe gleicher Säulen ca. 1,35 m hoch aufgemauert, auf die sich 2 schwere Längsbalken, und auf letztere 16 leichtere Querbalken legen, die die senkrechten, in sie eingezapften Ständer tragen, welche ihrerseits oben wieder durch Längs- und Querbalken verbunden sind. Die untere Balkenlage trägt auch den Boden aus

hölzernen Brettern, der zur Aufnahme des eigentlichen Blei- resp. Asphaltbodens dient. An die oberen Balken dieses viereckigen Holzgerüsts werden nun die senkrechten Bleiwände, aus Bleitafeln von $2\frac{1}{2}$ mm Stärke bestehend, mittels Bleilappen, welche an die Bleiwände angelötet sind, und mittels Nägeln befestigt, so daß unten und oben ein breiter Streifen Bleiblech übersteht, der rechtwinklig umbogen und unten, in einer Breite von ca. 25 bis 30 cm den Holzboden überdeckend, mit Nägeln an diesen angenagelt, oben aber in einer Breite von ca. 10 cm die Bleidecke innen überragend, mit dieser verlötet wird. Über das Holzgerüst, das nunmehr allseitig von Bleitafeln nach außen abgeschlossen ist, werden dann auf dessen Längsbalken oben, im Abstand von etwa

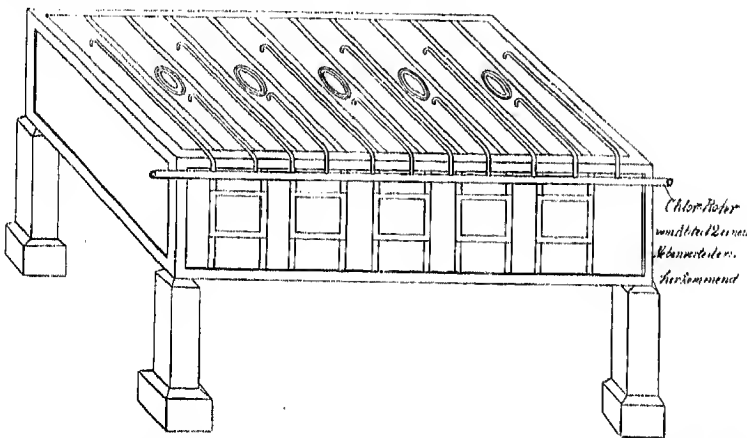


Fig. 10. Schematische Ansicht einer Chlorkalkkammer mit 5 Tür- und 5 Einlaßöffnungen.

1 m Querschwellen, im ganzen also 14 Stück, gelegt, an welche nun die Bleidecke mittels angelöteter Bleilappen und Nägel angenagelt wird; die Decke war natürlich nach dem Verlöten mit den senkrechten Wänden durch Sprießen aus Holz abgestützt worden, um einen Einsturz zu verhüten. Die Bleiwände der so fertiggestellten Kammer werden dann innen mit kochend heißem Teer, in den ca. 10 bis 15 % Asphalt eingetragen wurden, sorgfältig angestrichen, der Anstrich erkalten gelassen, nochmals gestrichen und je nach Erfordernis eventuell noch ein drittes Mal gestrichen, bis die Wände vollständig mit einem lückenlosen, ea. 3 bis 4 mm dicken Anstrich versehen sind, der sie vor dem Angriff des Chlors schützt. Der Boden wird dann in seiner ganzen Ausdehnung bis dicht an die senkrechte Bleiwand heran mit einer Asphaltdecke

von ca. 5 cm Stärke versehen, die aus gekochtem Teer und Asphalt mit eingemengtem, gesiebttem Sand besteht, und werden danach die Fugen zwischen Bleiwand und Asphaltboden noch mit Asphaltkitt verdichtet. Dieser Boden aus Asphaltguß wird genau aus denselben Mischungen und mit denselben Apparaten wie die Fahrstraßen mit Asphaltdecken hergestellt, d. h. also mit heißem Eisen geglättet, und werden die Stoßfugen durch Schmelzen vereinigt. Die Kammern haben eine Länge von ca. 15 m, eine Breite von 8 m und eine Höhe von 1,2 m, also eine Bodenfläche von 120 qm und einen Rauminhalt von 144 cbm. Die Kosten einer solchen Kammer betragen einschließlich Gas-Zu- und Abführung nebst zugehörigem Gasverteiler ca. 10 000 Mark, wobei zu berücksichtigen ist, daß der Bleiwert der Kammer allein über 2500 Mark und der der Rohre über 600 Mark ausmacht. Beschickt werden die Kammern mit 2500 kg Ätzkalk, entspr. 20,8 kg Ca(OH)_2 pro 1 qm, was bei dem spez. Gewicht des letzteren von ca. 0,5, einer Schicht von ca. 4,16 cm entspricht, die mittels gewellter, hölzerner Rechen ausgebreitet wird (s. Fig. 11), wonach der Kalk durchschnittlich ca. 40 bis 45 mm hoch liegt, mit Wellbergen von etwa 80 bis 90 mm Höhe, mit Tälern von etwa 30 mm



Fig. 11. Rechen zum Wellen des Siebkalks.

Tiefe. Das Gas wird den Kammern von dem betreffenden Rohr des Nebenverteilers der Kammer in einem Bleirohr zugeführt, das oben neben der Kammer liegt, und von dem aus 12 kleine Rohre von $1\frac{1}{4}$ " Durchmesser in gleichen Abständen abzweigen, die direkt unter der Kammerdecke münden. Abgeführt wird das Gas aus der Kammer durch ein Rohr am Boden in einer Ecke, die der nächstfolgenden Kammer im Turnus zunächst liegt, indem es außen an der Kammer hochgeht und in den Nebenverteiler der nächsten Kammer mündet, von wo es durch ein damit korrespondierendes, in demselben Kompartement mit ihm liegendes Rohr, in diese Kammer tritt; weiter unten wird die Art der Gasführung bei den Kammern an Hand von schematischen Skizzen genauer erläutert werden. Entleert werden ca. 4500 bis 4600 kg 110- bis 112 grädigen Chlorkalks, was einer Ausbeute von ca. 180 bis 184 kg pro 100 kg Siebkalk entsprechen würde, wenn solche stets und durchschnittlich erzielt würdel Das ist aber nicht der Fall, da im Jahresdurchschnitt kaum auf eine Ausbeute von 172 bis 176 Chlorkalk auf 100 Ca(OH)_2 gerechnet werden kann. Richtiger ist es, das Aus-

bringen an Chlorkalk auf die KOH-Produktion zu beziehen, das pro 100 kg KOH à 100 % = 170 kg betragen sollte, gewöhnlich aber nur 165 bis 166 kg im Jahresdurchschnitt beträgt.

Behufs Entleerung sind in die Längsseiten der Kammern Türrahmen aus Schmiedeeisen eingesetzt von ca. 40 × 30 cm l. W., deren auf jeder Seite 5 Stück angebracht sind, und zwar der erste im Abstände von ca. 1,5 m vom Kopfe der Kammer und die 4 andern im Abstände von ca. 2 m voneinander, so daß die 5 Rahmen bzw. Türöffnungen der einen Seite den 5 der andern Seite gegenüberliegen. Jeder Rahmen trägt 2 Ösen, durch die ein Bügel mit einer Gewindöffnung in der Mitte gesteckt wird, in welche ein Schraubenbolzen eingedreht wird, der dann den Türdeckel, welcher mit Anschlagleiste versehen ist, auf den Falz des Rahmens preßt; vor dem Einsetzen wird der Zwischenraum zwischen Anschlagleiste und Deckelkörper mit dem auch in der Zersetzung benutzten Teer-Asphalt-Chamottkitt ausgestrichen und werden alsdann, nach der Einschraubung der Zwingen, alle Fugen nochmals gut nachgedichtet. Die inneren Türteile sind mit einem Teer-Asphaltnstrich, gleichwie die Bleiwände der Kammern, versehen. Der zur Beschickung bestimmte gebrannte Kalk wird zuvor in Form großer Stücke, wie sie von den Kalkbrennereien geliefert werden, durch einfaches Übergießen der in Höhe von ca. $\frac{1}{2}$ m ausgebreiteten Haufen mit Wasser, dessen Eimerzahl festgestellt wird, gelöscht, worauf er 5 bis 6, mindestens aber 4 Tage lang liegen bleiben soll, um sich völlig abzukühlen, da warmer oder gar heißer Kalk unter keinen Umständen in die Kammer gelangen darf. Der Wasserzusatz wird empirisch, unter Berücksichtigung der bei der Ablösung verdampfenden großen Wassermenge so bemessen, daß das fertige Ca(OH)_2 ca. 24,5 % Wasser enthält, während die Formel 24,32 % verlangt. Durchschnittlich kann man annehmen, daß ein Drittel des zugesetzten Wassers verdampft, so daß man also die anderthalbfache der theoretisch berechneten Wassermenge zuzusetzen hat. Es soll hier nicht auf die Streitfrage über einen, über den zur Bildung von Ca(OH)_2 theoretisch nötigen Wassergehalt von 24,32 % hinaus, angeblich noch außerdem erforderlichen Überschuß von 2 bis 15 % Wasser eingegangen werden, da die bezüglichlichen Behauptungen Einzelner, daß mit absolut trockenem Ca(OH)_2 kein hochprozentiger Chlorkalk zu erzielen sei, dieser vielmehr am besten 6 bis 8 % überschüssiges Wasser enthalten müsse, durch die praktischen Resultate längst widerlegt sind; es ist ja auch ganz klar, daß ein Überschuß des Wassers

über die theoretische Formel hinaus nicht günstig wirken kann, da es bei der Chlorkalkbildung wieder vollkommen ausgetrieben werden muß, wie ja auch der bei weitem größte Teil des in Form von Hydroxyd enthaltenen Konstitutionswassers durch Cl bzw. OCl ersetzt wird, und nur ein geringer Rückhalt an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sich im Chlorkalk wiederfindet. Fest steht dagegen allseits, daß kein ungelöschter Kalk in die Kammer gelangen darf. Der völlig erkaltete Ätzkalk wird nun in eine Elevatorgrube geschaufelt und von dort in ein konisches, horizontal liegendes Sieb von Sechseckform gehoben, das mit Messingdrahtgewebe mit ca. 80 Maschen auf den qcm (englisches Gewebe Nr. 22 $\frac{1}{2}$) bespannt ist und in einem seitlich und unten geschlossenen Kasten liegt, der das Feine aufnimmt und so hoch gelegen ist, daß die Chlorkalkarbeiter über den Kammern den ausgesiebten Ätzkalk daraus in ihre Transportkübel direkt auslaufen lassen können, während der grobe, aus nicht genügend gelöschten Stücken oder auch Gangart, Steinen usw. bestehende Anteil aus dem weiten, vorderen Ende des Siebes in einen taschenförmigen, dreieckigen, sehr flachen aber breiten Trichter nach unten fällt, von wo er entfernt, nach Entfernung der Steine usw. neuerlich nachgelöscht und mit dem übrigen Ätzkalk auf dem Flurboden vermischt und wiederum durchgeseibt wird. Rationeller ist es jedoch, diesen Abfallkalk nicht zur Fabrikation mitzuverwenden, sondern ihn teils zur Mörtelherstellung, teils in der Landwirtschaft (zu Düngezwecken) zu verwenden, da dieser Abfallkalk erfahrungsgemäß einen hohen Gehalt an kohlensaurem Kalk, d. h. also von nicht genügend gar gebranntem Kalk und von säureunlöslichem Rückstand aufweist, wodurch der Gehalt des fertigen Chlorkalks an wirksamem Chlor heruntergedrückt wird, so daß es nicht möglich ist, mit solchem Abfallkalkgemisch hochprozentigen Chlorkalk, z. B. 115 grädigen, zu erzeugen; solcher Chlorkalk aus Abfallkalk kann 13 bis 15 % CaCO_3 und 3 bis 5 % Rückstand enthalten. Die nötige Kraft zum Antriebe des Elevators und des Siebes liefert ein Gleichstromnebenschlußmotor, der seinen Strom von den Schienen des Hauptschaltbretts in der Maschinenkammer, also mit ca. 105 bis 108 V. Spannung erhält und maximal ca. 10 PS. leisten kann. — Es muß hier noch auf einen wesentlichen Punkt hingewiesen werden, der häufig der Beachtung entgeht und Anlaß zu einem vermeintlich ganz unerklärlichen Rückgang des fertigen Chlorkalks gibt, der scheinbar in den Analysenresultaten nicht begründet ist; es ist dies der minimale Gehalt an Nickel-, Kobalt- und Manganoxyden, sowie auch der von größeren Eisengehalten, der in dem

Chlorkalk, unter Mitwirkung der Luftfeuchtigkeit und Luftkohlen-
säure, eine Selbstzersetzung des Chlorkalks einleitet, die einen
Rückgang an wirksamem Chlor und die Bildung eines feuchten,
klebrigen Chlorkalks veranlaßt. Es sei hier nur an die bekannte
Darstellung von Sauerstoff durch Erwärmen einer filtrierten, mit
einigen Tropfen Kobaltdlösung versetzten Chlorkalklösung erinnert,
die man durch katalytische Wirkung zu erklären sucht. Ähn-
lich verhalten sich Nickel- und Manganoxysalzlösungen, wäh-
rend von Eisenoxydösungen größere Mengen zur Zersetzung nötig
sind. Zur Entscheidung der Frage über die Verwendbarkeit eines
Kalksteins resp. gebrannten Kalks zur Chlorkalkfabrikation bedarf
es daher vorgängiger, jedesmal mit einigen hundert Kilos Material
angestellter Versuche, welche Aufschluß über die Haltbarkeit des
Produkts geben; auch scheint nicht nur die Zusammensetzung resp.
die Anwesenheit ganz geringer Mengen der oben genannten Metall-
oxyde für die Beurteilung der Güte eines Kalksteins maßgebend
zu sein, sondern auch die physikalische Beschaffenheit des gebrannten
Kalks, und zwar ist solcher mit geringem spez. Gewicht, also sehr
lockerer Kalk, dem dichten und schweren unbedingt vorzuziehen,
was man ja eher verstehen kann, — da ja ein lockerer Kalk zweifellos
von dem Gas in seinen innersten Poren leichter und vollständiger
durchdrungen wird wie ein dichter, — als die erwähnte sogenannte
katalytische Wirkung der Metalle. Kalkstein vom Harz, aus der
Elbingeroder Gegend, liefert z. B. einen Chlorkalk, der nicht halt-
bar ist, sondern Neigung zur Selbstzersetzung in sich trägt, wohin-
gegen sogenannter Lahnkalk von Diez haltbaren, hochprozentigen
Chlorkalk ergibt, obwohl der Titer des Harzer Kalkes mit Normal-
säure höher ist als der des Lahnkalks. Mancher Chlorkalkfabrikant
würde sich viele Sorgen und Reklamationen der Kundschaft er-
spart haben, wenn er vorstehende Tatsachen gekannt und genügend
berücksichtigt hätte. Selbstverständlich ist, daß gebrannter Kalk
mit Brennmaterial- oder Asehenresten für die Fabrikation absolut
auszuschließen ist. — Bei Lahnkalk beträgt der in verdünnter
Säure unlösliche Rückstand (inkl. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$) meist 1, 2 bis
3 % maximal, der Kohlensäuregehalt 0,8 bis 1,3 %, entsprechend
1,8 bis 3 % CaCO_3 , was auf fertigen Chlorkalk von 112° berechnet,
etwa 0,6 bis 1,8 % Rückstand und 1,1 bis 1,8 % CaCO_3 ergibt.
— Die, wie oben erwähnt, stark konischen Kübel mit 100 kg
Kalkinhalt werden nun, nach dem Hochwinden der Kübel durch
kleine Flaschenzüge bzw. Kurbelwinden, mittels Laufrollen auf den
Schienen einer Hängebahn zu der betreffenden Kammer gefahren,

worauf die Kübel über den 5 in der Kammerdecke befindlichen Einlaßöffnungen umgedreht werden, damit die kleine, mit dem Einlaßtrichter der Kammer in der lichten Weite übereinstimmende Kübelmündung, welche mit einem Schieber verschlossen ist, auf die Trichteröffnung aufgesetzt und der Schieber gezogen werden kann, wodurch sich der Kübelinhalt in die Kammer entleert. Die 5 Einlaßöffnungen in der Kammerdecke werden dadurch hergestellt, daß kurze Zylinder von ca. 30 cm Durchmesser aus Bleiblech zusammengelötet, unten umgebördelt und mit der Kammerdecke verlötet werden, und dann in diese Bleizylinder Tonzylinder eingesteckt werden, welche mit den Bleizylindern durch verbleite Eisenbänder mit Winkellaschen und Schrauben zusammengehalten werden, so daß ein dichter Abschluß gegen die Kammergase gegeben ist, wenn die Tontrichter, welche oben in eine Muffe endigen, — so daß zwischen dem Zylinder des Tonrohres und der Muffenöffnung ein mit dem inneren Tonzylinder konzentrischer, äußerer Raum entsteht, der Chlorcalciumlösung als Absperrflüssigkeit aufnimmt —, mit dem Deckel geschlossen werden; die Muffe liegt mit ihrem äußeren Ansatz auf daruntergeschobenen Holzleisten, die ihrerseits wieder auf den Querschwellen des Holzgerüsts der Kammer ruhen, so daß das gesamte Gewicht der Blei- und Tonstutzen, der verbleiten Eisenbänder, des Muffenraumes mit Absperrlösung und Deckel von den Querschwellen oben über der Kammer aufgenommen wird und die Kammerdecke entlastet ist. Nachdem 25 Kübel Siebkalk (in jede der 5 Trichteröffnungen 5) eingelassen worden sind, werden die 5 Haufen auf dem Boden der Kammer planiert und mit den erwähnten Holzrechen gewellt, so daß der Kalk eine möglichst große Oberfläche erhält; alsdann werden die Türen, wie angegeben, verschlossen und verschmiert. Die frisch beschickte Kammer wird als letzte im Turnus hinter die 3 anderen Kammern angehängt, so daß sie das Chlorgas erst, nachdem dieses 3 Kammern vorher passiert hat, erhält, was mit anderen Worten besagt, daß sie ein hauptsächlich aus Luft mit nur wenig Chlorgas (5 bis 10 % Cl) bestehendes, also höchst verdünntes Gasgemenge empfängt. Dies ist zur Erzielung eines hochgrädigen und haltbaren Chlorkalks sehr wichtig, denn würde die frisch beschickte Kammer als erste in den Turnus eingeschaltet werden, so würde der Ätzkalk bei der unausbleiblichen kolossalen Temperaturerhöhung verbrennen, und anstatt 112- bis 115 grädigen Chlorkalks würde ein Gemisch von Chlorcalcium mit chlorsaurem Kalk und Chlorkalk von 100° resultieren, der sich sehr bald weiter

zersetzte und ein schmieriges Produkt lieferte. Da man es durch die weiter unter ausgeführte Gasführung innerhalb der Kammern eines Systems in der Hand hat, jede Kammer bezüglich der Richtung des Gasstroms zur ersten oder letzten machen zu können, läßt man das von der Zersetzung kommende, konzentrierte, ca. 96 bis 90 % Chlor (bei Verwendung von Kohleanoden) enthaltende Gas zunächst durch diejenige Kammer gehen, welche in dem Turnus die erste ist, d. h. schon am längsten im Betriebe ist und deren Kalkhydrat daher schon nahezu gesättigt ist; dieser Chlorkalk kann nun nicht mehr durch das konzentrierte Gas verbrennen, wenn der Betrieb in Ordnung ist, d. h. die Kammer gut vorgearbeitet war; das Gas geht dann aus der ersten, beinahe gesättigten Kammer in die zweite Kammer, trifft dort den weniger gesättigten Kalk an, den es nunmehr, bei dem höheren Prozentgehalt des Gases an Chlor, bald gut vorarbeiten kann und geht von da, reicher an Luft und ärmer an Chlor, in die dritte Kammer, die es umzuwandeln beginnt, worauf es in die frische vierte Kammer mit nur noch wenig Chlorgehalt entweicht, in der es dann vollständig absorbiert wird, so daß in den mit dem Ausgang der vierten Kammer in Verbindung stehenden Kaminzug lediglich Luft abgesaugt wird. Zur Etablierung eines kräftigen Luftstroms, und damit einer besseren Vorarbeitung der Kammern, ist diese künstliche Unterdruckerzeugung sehr geeignet, wogegen sie allerdings den Nachteil hat, daß, wenn nur 3 Kammern hintereinandergeschaltet sind, weil die erste Kammer, als fertig, bereits abgeschaltet ist, sehr leicht Verluste durch Wegführung von Chlor in den Schornstein möglich sind. Die erste Kammer wird, sobald die Gasanalyse einen Chlorgehalt des Kammer- raumes von ca. 50 % Chlor anzeigt, von dem Chlorstrom sofort abgeschaltet, behufs völliger Absorption des Chlors bis gegen 2 Uhr nachts stehen gelassen und darauf mit Hilfe eines Roots- blowers vom Chlor befreit, indem die Luft in dasselbe Rohr, welches sonst das Chlor, von dem Hauptverteiler herkommend, in die Kammer leitet, nunmehr mit einem Druck von 100 bis 150 mm Quecksilbersäule eingeblasen und damit das Kammergas in die nächste Kammer übergedrückt wird, so daß auf diese Weise Ver- luste an Chlorgas und Belästigungen der Arbeiter beim Entleeren der Kammer tunlichst vermieden werden. Der ganze Turnus, vom Anhängen einer mit Siebkalk frisch beschickten Kammer bis zum Abstellen derselben Kammer, dauert ca. 3 Tage, zuweilen auch $3\frac{1}{4}$ Tage; im allgemeinen zeigt eine Kammer, die z. B. am Mon- tag Morgen um 10 Uhr angehängt worden ist, am Donnerstag

Morgen um ziemlich die gleiche Zeit bei der Analyse ca. 50 % Chlorgehalt an, worauf sie vom Gasstrom abgesperrt wird. Nach dem Blasen von 2 bis 5 Uhr morgens kann alsdann die Kammer geöffnet und an den Schornsteinzug zur Entfernung der letzten Reste Chlor, welche beim Öffnen der Kammer noch ca. $\frac{1}{2}$ bis 1 % betragen, angeschlossen werden. Die Entleerung der Kammer am Morgen wird dann vorbereitet, indem die Türen der Kammer geöffnet werden, um der Luft allseitig Zutritt zu verschaffen; zuweilen wird wohl auch noch etwas Siebkalk zur Wegnahme der letzten Chlorreste in die Kammer eingestreut, jedoch sollen hierzu nicht mehr als 25 bis höchstens 50 kg genommen werden. Als dann werden unter die 5 konischen Trichter der Kammer, die unter dem Boden der Kammer an den Querbalken derselben angeschraubt und mit dem Boden in dem Asphalt gut abgedichtet sind, Fässer aus Kiefernholz gestellt und mit den konischen Trichtern, — nachdem deren Deckel, die während des Turnus mit Deckel und Bügel verschlossen wurden, geöffnet worden sind —, durch beiderseits offene, stark konische Säcke aus geteertem Segelleinen oder Leder verbunden, indem letztere mittels Lederriemen oben um die Trichterausläufe möglichst luftdicht angepreßt und unten um die Fässer herumgehängt und ebenfalls um diese abgedichtet werden, so daß kein Chlorkalk aus dem Fasse herausstauben kann und das okkludierte Gas nach oben in die Kammer entweicht, wenn mit den Holzkrücken die Chlorkalkschollen von außen, den 10 Kammer-türöffnungen aus, hinabgestoßen werden. Das dabei entweichende Chlorgas ist nur mechanisch eingeschlossenes Gas, das durch die Erschütterungen beim Transport doch entweichen und daher die Faßwände korrodieren würde, weshalb sein Entweichen beim Ziehen nicht zu perhorreszieren ist, falls nur der Chlorkalk seine richtige Grädigkeit hat. Die Fässer werden vor dem Ziehen mit braunem Packpapier ausgelegt, um einem Verstauben des Chlorkalkes durch die Fugen vorzubeugen, da die Chlorkalkfässer im allgemeinen nicht wasserdicht angefertigt werden, außer wenn es sich um den Versand nach außereuropäischen Ländern handelt, zu dem Hartholzfässer oder Petroleumfässer oder auch Herings-tonnen und Schmalzfässer benutzt werden, die nach gründlicher Reinigung innen dann nicht mit Papier ausgelegt zu werden brauchen. Die bis oben hin angefüllten Fässer gelangen dann auf eine Rüttelmaschine mit einem durch Hebedaumen gehobenem und dann plötzlich fallen gelassenem Plateau, auf dem das Faß steht, und werden dann, nach eventueller vorheriger Nachfüllung und noch-

maliger Rüttelung, zugeschlagen, wonach Deckel und Boden der Fässer mit flüssigem Gips vergossen werden.

Ergibt eine nach dem Aufmachen der Kammer herausgenommene Probe, daß der Chlorkalk nicht die erforderliche Grädigkeit, 112°, hat, so ist es eventuell nötig, wenn man gerade nicht über sehr hochprozentigen Chlorkalk verfügt, mit dem man ihn eventuell mischen kann, die Kammer aufzustechen, nochmals zuzumachen und ihr nochmals Gas zu geben, bis die Analyse wiederum einen Gehalt von ca. 50 % Cl des Kammerraumes, entsprechend ca. 225 kg Cl, ergibt, worauf das Gas wieder abgestellt und absorbieren gelassen wird, um die Kammer dann um 2 Uhr nachts wiederum zu blasen und am andern Morgen zu entleeren. Zur Erleichterung der Prozedur lassen manche auch nach dem Umwenden des Chlorkalks frischen Siebkalk, ca. 100 bis 150 kg, maximal 200 kg, in die Kammer aufstreuen, gewöhnlich wird man aber finden, daß alle diese Mittelchen und die ganze Operation nicht viel genützt hat, — meist nur in den Fällen, wo es sich um etwa 1 bis 2° Untergrädigkeit des havarierten Chlorkalks gehandelt hat —, während es so fast nie gelingt, aus 100er Chlorkalk nachträglich 110er zu machen; die größte Rolle spielt hierbei naturgemäß der Gehalt an Kohlensäure im Chlorgas, der bei Benutzung von Kohleanoden meistens 8 bis 10 %, oft aber, wenn aus irgendeinem Grunde nicht genug Bäder geleert werden konnten, so daß der KOH-Gehalt der Bäderlauge von 6,5 auf 8 % stieg, eventuell, besonders wenn die Kohleanoden eines Systems stark verschlissen sind, auch 12 bis 15 % betragen kann. Auf die schädliche Wirkung der CO₂ sowohl auf noch in Chlorkalk umzuwandelndes Ca(OH)₂, als auch auf fertigen Chlorkalk, erübrigt sich hier wohl näher einzugehen; Hurter u. a. haben schon vor 30 Jahren nachgewiesen, daß Ca(OH)₂ aus einem Gemisch von Chlor und CO₂ letztere vorzugsweise absorbiert, und daß hochgrädiger Chlorkalk unter der Einwirkung der CO₂ sich zersetzt, besonders wenn die Temperatur in der Kammer, wie es meist bei verbranntem, niedriggrädigem Chlorkalk der Fall ist, hoch wird, wobei freie unterchlorige Säure und Calciumchlorat entstehen. Es sind sehr viele und sehr verschiedene Mittel vorgeschlagen worden, um diesem Übel abzuhelpen; helfen kann nur das eine: entweder die Kohleanoden fortzulassen — wie es Elektron durch Einführung der Magnetitelektroden gemacht hat —, oder aber die CO₂ aus dem Chlorgas zu entfernen.

Das von Elektron zu letzterem Zwecke benutzte Verfahren führt zwar nicht absolut und vollständig zum Ziele, immerhin gelingt es, sie bis auf 2 bis 3 % wegzuschaffen, was einer Anreicherung des Gases von z. B. 88 % (bei ca. 10 % CO_2) auf ca. 97 bis 97,5 % (bei ca. 2 % CO_2) entspricht.

Der dazu benutzte Apparat, bestehend aus 2 Vorkammern für jedes Kammersystem, ca. 6 m lang \times 3 m breit \times 1,25 m hoch, von denen immer nur eine im Betrieb ist, wird mit mindergrädigem oder verbranntem Chlorkalk beschickt — falls solcher vorhanden ist —, oder es werden auch die Chlorkalkanteile dazu verwertet, welche beim Öffnen der Kammerdeckel unten am Boden der Kammern zuerst herunterfallen, oder welche auf dem Boden der Kammern unter den Trichtern der Decke liegen und gewöhnlich von Eisen gelb gefärbt sind; es treibt dann die CO_2 des Chlorgases das Chlor aus dem Chlorkalk der Vorkammer aus und bindet sich selbst an das CaO zu CaCO_3 , wenn diese Reaktion durch eine kräftige Heizung der Vorkammern, welche zu diesem Zweck mit Heizrohren aus Blei ausgestattet sind, die in Kanälen unter dem Kammerboden und über dem Kammergewölbe herlaufen und mit Abdampf von den Maschinen geheizt werden, unterstützt wird. Es geht also genau die entgegengesetzte Reaktion vor sich, wenn der Prozeß in der Hitze, als wenn er in der Kälte ausgeführt wird, denn wenn Chlorgas in der Kälte in Calciumcarbonat, das in Wasser suspendiert ist, eingeleitet wird, so treibt es die CO_2 aus unter Bildung von CaCl_2 und unterchloriger Säure nach: $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{Cl} = \text{CaCl}_2 + 2\text{HOCl} + \text{CO}_2$; leitet man dagegen Chlor + CO_2 bei Wassersiedhitze über Chlorkalk, so treibt die CO_2 das Chlor aus dem Chlorkalk aus und bildet selbst CaCO_3 .

Es gelingt dann, bei richtiger Leitung des Vorkammerbetriebes, d. h. rechtzeitiger Ausschaltung der verbrauchten und Einschaltung der frisch mit Chlorkalk beschickten Vorkammer die CO_2 , wie angegeben, zu reduzieren, wenn gut geheizt wird; das Gewicht der Beschickung beträgt jedesmal ca. 400 bis 500 kg, und richtet sich die Dauer der Einschaltung im Betriebe einmal nach dem Chlorgehalt, dann auch nach dem Kalkgehalt dieser Beschickung, da man selbstverständlich sowohl ihren Chlorgehalt als auch den Kalkgehalt ausnutzen will — der entstandene CaCO_3 wird weggeworfen —, und überdies auch die Vorkammern nicht öfters auswechseln will, als unbedingt nötig ist. Über den Zeitpunkt der Umschaltung läßt sich daher eine generelle Regel nicht geben, weil dafür die Analysengehalte des Vorkammerchlorkalks maßgebend sind.

Falls kein minderwertiger Chlorkalk zur Verfügung steht, muß man gemahlenen Abfallkalk verwenden, der zunächst bei ungeheizter Vorkammer erst in Chlorkalk umgewandelt wird, wonach die Kammer geheizt und das Chlor wieder ausgetrieben wird. Durchschnittlich kommt man mit einer Vorkammer ca. einen Tag aus, so daß also pro System und Tag eine Vorkammer aus- und einzuschalten ist.

Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, daß im Interesse eines ungestörten Betriebes die Gasführung zu den Vorkammern eines jeden Systems so eingerichtet ist, daß im Falle einer Ausschaltung beider Vorkammern aus dem Betrieb, wegen Vorkammerdefekts, Undichtigkeiten, Reparaturen usw., das Gas seinem Kammersystem direkt zugeführt wird, ohne die Vorkammern zu passieren, was mittels Abzweigrohren sowohl nach der Hauptchlorleitung zu den vier Kammern, als nach den zwei Vorkammern bewerkstelligt wird, die an ihren Enden Wasserverschlüsse tragen. Soll das Gas direkt nach den vier Kammern geleitet werden, so werden die zwei Enden der unterbrochenen Hauptchlorleitung durch einen Bleikrümmern, der in die Wasserverschlüsse eingesetzt und durch diese gedichtet wird, verbunden und die Enden der Abzweigungen nach den zwei Vorkammern einerseits, des Eintritts in die Vorkammer andererseits, durch Aufsetzen von Bleikappen auf die Wasserverschlüsse verschlossen; im entgegengesetzten Falle wird die direkte Kammerleitung durch Aufsetzen von Kappen auf die Wasserverschlüsse ihrer Enden unterbrochen, und der Krümmer auf Vorkammereintritt und das eine Abzweigende der Hauptleitung gesetzt, und ebenso der Vorkammeraustritt mit dem anderen Abzweig der Hauptleitung nach den vier Kammern durch einen Krümmer verbunden. Bei Reparaturen an dem Hauptchlorrohr eines Systems muß natürlich die Zersetzung des betreffenden Systems stillgesetzt werden.

Die zum Betriebe der Vorkammern unerläßliche Bestimmung des CO_2 -Gehaltes im Chlorgas nimmt man am besten mit der jedem Fachmanne bekannten Bunte'schen Bürette vor, in deren Trichteraufsatz man, nach Füllung der Bürette mit dem Gase, etwas Quecksilber gibt, von dem man vorsichtig einen Teil durch den Dreiweghahn in die Bürette eintreten läßt, während der Aufsatz durch das Hg gegen die Luft abgeschlossen bleibt; nach Schließung des Hahnes und Entleerung des Aufsatzes wird die Bürette mit dem Hg hin- und hergedreht, wobei das Hg zu Hg_2Cl_2 umgewandelt wird, worauf man noch weiteres Hg, jetzt durch den unteren Hahn

der Bürette eintreten läßt, und schließlich Bürette mit Hg-Inhalt kräftig durchschüttelt. Nachdem man Wasser durch den unteren Hahn hat eintreten lassen, und den Wasserstand in der Bürette und außen in dem umgebenden Gefäß auf gleiches Niveau gebracht hat, wird der Stand des Sperrwassers abgelesen, der direkt dem Prozentgehalt des Gases an Cl entspricht. Der Rest besteht nunmehr aus CO_2 + Sauerstoff + Stickstoff. Durch Zufießenlassen von Kalilauge in den Trichteraufsatz wird nach der Absorption der CO_2 der Stand wiederum abgelesen; die Differenz ergibt die Prozente CO_2 . Falls man auch den Sauerstoff bestimmen will, kann man jetzt Pyrogallussäure resp. das Kaliumsalz derselben eintreten lassen und diese auch bestimmen; der Rest besteht dann aus Stickstoff. Der Orsat'sche Apparat ist für diese Analysen nicht verwendbar, dagegen sehr wohl jede Bürette, sofern solche einen doppelten Hahnverschluß an den beiden Enden der Skala trägt und oben mit einem Aufsatz versehen ist.

Handelt es sich um eine schnelle Bestimmung der CO_2 im Chlorgas allein, behufs Feststellung derselben vor dem Eintritt und nach dem Austritt aus den Vorkammern, so kann man auch 5 Liter des Gases mittels Aspirators durch eine ammoniakalische Chlorbariumlösung leiten, den BaCO_3 -Niederschlag abfiltrieren, auswaschen und mit Normalsalzsäure und Methylorange titrieren. Für die gewöhnlichen Betriebsanalysen, bei denen der Chlorgehalt des Kammerraumes festgestellt werden soll, ist dagegen der einfache Orsatapparat, d. h. Meßpipette mit nur einem Absorptionsrohr für KOH, angebrachter und bequemer, obwohl seine Resultate natürlich nur annähernd sein können, da sie Chlor + CO_2 in Summa anzeigen.

Welche Wirkung mit den Vorkammern erzielt werden kann, beweisen die Gehalte an Calciumcarbonat, die der Chlorkalk aufweist, ohne Zwischenschaltung der Vorkammern; Gehalte mit 9 bis 13 % CaCO_3 sind dann eine ganz gewöhnliche Erscheinung, die CO_2 -Gehalten von 4 bis 5,75 % entsprechen; ja nicht selten sind auch Gehalte von 15 % CaCO_3 , entsprechend 6,6 % CO_2 , und darüber zu konstatieren gewesen. — Vorstehend beschriebene Einrichtung entfällt, wenn die Kohleanoden durch Magnetitelektroden ersetzt sind, wie das bei Elektron der Fall ist, da dann jeglicher Anlaß zur CO_2 -Bildung fehlt; es schien aber im Interesse der nach anderen Verfahren arbeitenden, jetzt noch Kohleanoden benutzenden Chlorkalkfabrikanten zu sein, das einzige Hilfsmittel zur Entfernung der CO_2 aus dem Chlorgase, das sich praktisch bewährt

hat, hier anzuführen. — Außer dem CO_2 -Gehalt des Chlorgases existiert noch ein weiterer großer Übelstand bei der Chlorkalkfabrikation, der sich nur schwer beheben läßt, wenn nicht der Betrieb entsprechend eingerichtet ist; es ist dies die Reaktion bei der Chlorabsorption durch den Kalk, die sich in einer großen Temperaturerhöhung äußert, da sie eine exothermische ist. Bei der Bildung von 1 kg Chlorkalk sollen ca. 190 bis 200 Kalorien frei werden, eine Zahl, die von verschiedenen Fachleuten gefunden worden sein soll.

Wie weit solche Erhöhung in dem Kammerinnern gehen kann, darüber gehen die Ansichten der verschiedenen Forscher auseinander, die Angaben schwanken von 55 bis 120° C; Tatsache ist jedenfalls, daß, wenn der Betrieb nicht so geregelt ist, daß nur gut vorgearbeitete Kammern das Gas direkt erhalten, eine Verbrennung des bereits gebildeten Chlorkalks, d. h. eine Zersetzung in Chlorcalcium und Calciumchlorat stattfindet, und damit der Titer an wirksamem Chlor stark zurückgeht; erhält aber eine frische Kammer nur sehr stark verdünntes Chlor und nur allmählich mit fortschreitender Absorption konzentrierteres Gas, so gelingt es auch bei Sommertemperatur, hochprozentigen Chlorkalk zu fabrizieren, da die Ausstrahlung der bleiernen Kammerwände schon genügt, die im Innern gebildete Reaktionswärme abzuleiten. Befolgt man aber nicht diesen Arbeitsgang, sondern ist gezwungen, das Chlor noch nicht genügend vorgearbeiteten Kammern direkt zuzuleiten, so genügt diese Wärmeableitung nicht mehr, und die Fabrikanten verfallen dann auf allerlei Maßnahmen, die aber alle sich bisher als nicht praktisch erwiesen haben; so hängt der eine Wasserkühlrohre im Kammerraum auf, der andere läßt die Außenwände mit Wasser berieseln, der dritte bläst Luft in die Kammer ein, womit er ja schließlich auch, aber viel langsamer und umständlicher, dasselbe Stadium erreicht, das in einer frischbeschickten Kammer herrscht, die das Gas nur von gut vorgearbeiteten Kammern empfängt. Die einzig praktische und elegante Lösung hat „Elektron“ gefunden, das, obwohl es bei seiner rationellen Gasführung, d. h. guten Vorarbeitung der Kammern, nicht auf eine künstliche Nachhilfe angewiesen war, dennoch die Versuche zu einem glänzenden Ende geführt hat, so daß heute, zumal beim Fehlen der CO_2 im Chlorgase, jeder Vorarbeiter und Aufseher bei Elektron in der Lage ist, dauernd, auch bei größter Sommerhitze, hochprozentigen, haltbaren Chlorkalk zu erzeugen! Da diese Erfindung jedoch eigenste Errungenschaft von Elektron ist, die nicht durch Patent geschützt

ist, sondern geheim gehalten wird, so hält sich Verfasser nicht für befugt, das Betriebsgeheimnis der Konkurrenz preiszugeben und über das Eigentum von Elektron ohne Erlaubnis zu verfügen. In Wirklichkeit ist es jetzt kein Kunststück mehr, 119/120 grädigen Chlorkalk mit 38 % w. Cl zu fabrizieren, wenn nur die übrigen Bedingungen dafür, also: Anwendung anderer als Kohleanoden, richtige Gasführung und vor allem physikalisch und chemisch geeigneter Ätzkalk, ohne Nickel-, Kobalt- und Mangan Gehalt, vorhanden sind; so mancher alte Betriebsleiter, der die Produktion von 118/120 grädigem Chlorkalk bei hoher Sommertemperatur als das letzte aller menschlichen Dinge ansah, die dem Sterblichen verschlossen sind, würde heute mit der betr. Einrichtung „Elektrons“ seinen Irrtum gern bekennen. — Außer dieser, nicht zum Patent angemeldeten Erfindung verfügt Elektron noch über 2 Verfahren, die indes in den für den Chlorkalkkonsum in Betracht kommenden Ländern patentiert sind, von denen das eine die Haltbarmachung des hochprozentigen Chlorkalks zum Zwecke hat, während das andere die Darstellung von hochprozentigem Chlorkalk resp. richtiger Calciumhypochlorit betrifft, wie es bis dahin, in Wissenschaft und Praxis, noch nicht bekannt war! Nach dem ersten Verfahren wird „hochprozentiger Chlorkalk so weit gepreßt, daß sein spez. Gewicht zwischen 0,9 und 1,0 liegt; so bildet er eine vollständig harte, zusammenhängende Masse, die der Luft widersteht, von solcher Sprödigkeit, daß sie sich nach dem Transport oder anderen leichten Erschütterungen leicht zu einem sandigen Pulver zerkleinern läßt, ohne an Stärke Einbuße zu erleiden. In der richtigen Pressung läßt sich die Masse in dünnwandigen Eisenblechtrommeln versenden, verleiht im Gegenteil diesen noch Festigkeit, verdirbt nicht, wenn sogar die Bleche verletzt werden, hält ziemlich hohe Wärmegrade aus, ohne an w. Cl Verlust zu erleiden, zerfällt beim Aufbrechen zu einem sandigen, in Wasser leicht löslichen Pulver, in welchem keine Klumpen vorkommen sollen(?).“ Diese Pressung wird direkt in den zylindrischen Trommeln selbst vorgenommen, wie sie oben bei Station III: Schmelzerei auf festes KOH, beschrieben worden sind; in diesem Falle erhalten die Trommeln vor der Manipulation in ihrem oberen Teil und in der Mitte eiserne Bänder umgelegt, die mit Winkellaschen und Schrauben angezogen werden, worauf der Stempel der hydraulischen Presse, welche durch einen Elektromotor von ca. 5 PS. angetrieben wird, heruntergelassen und der Chlorkalk zusammengepreßt wird. Nach dem Aufhören des Druckes durch Öffnen des entsprechenden

Wasser-Austrittventils für die Preßkolbenleitung wird noch Chlorkalk nachgefüllt und der Inhalt vollends fertig gepreßt, bis das Manometer vorübergehend den gewünschten Druck, ca. 5 Atm. maximal, anzeigt. Nach Überdecken des Chlorkalks mit Papier wird ein hölzerner Deckel eingelegt und durch Nägel, welche durch ein um das obere Trommelende gelegtes Bandeseisen eingeschlagen werden, in der Trommelwandung befestigt. So vorgerichtete und in Tausenden von Stücken versandte Chlorkalktrommeln haben die Seereise nach Südamerika und Australien tadellos überstanden und dort bei der Analyse nach sechswöchiger Fahrt noch einen Titer des Chlorkalks von 110/112^o ergeben, womit das Problem des Bleichkalkversandes über den Äquator gelöst erscheint.

Das zweite Patent behandelt die Absorption des Chlorgases, anstatt durch festes $\text{Ca}(\text{OH})_2$, durch Kalkmilch, um schließlich ein so hochprozentiges Produkt an w. Cl, wie es überhaupt noch nicht dargestellt worden ist, zu produzieren. Das Verfahren beruht darauf: in Kalkmilch unter Umrühren solange Chlorgas einzuleiten, bis der Kalk nahezu gesättigt ist. Die so erhaltene Chlorkalklösung wird filtriert und dann bei niedriger Temperatur im Vakuum konzentriert, wobei Calciumhypochlorit in kristallisiertem Zustande ausfällt, das von dem CaCl_2 durch Abnutschen und Abwaschen getrennt wird. Die Kristalle werden dann haltbar gemacht, indem man sie durch einen schnell, oder bei niedriger Temperatur verlaufenden Trockenprozeß, z. B. im Vakuum, von ihrer Feuchtigkeit vollständig und von ihrem Kristallwasser zum größten Teil befreit. Danach erhält man trocknen Chlorkalk, dessen Gehalt an w. Cl = 80 bis 90 % beträgt. Dieser Chlorkalk soll gewöhnlichem Chlorkalk gegenüber folgende Vorteile haben: 1. Mit Salzsäure kann er ca. 80 bis 90 % seines Gewichtes an w. Chlor entwickeln; 2. im Wasser löst er sich klar und ohne Färbung auf; 3. an der Luft wird er nicht feucht und schmierig; 4. seine Bleichwirkung ist vorzüglich, da man aus ihm nach Belieben Chlor, freie unterchlorige Säure oder Sauerstoff entwickeln kann; außerdem kommt zu diesen Vorzügen die Ersparnis an Fracht, Fastage und Lagerungskosten. Der Anspruch des D. R. P. Nr. 188524 vom 26. April 1906 lautet: „Verfahren zur Darstellung von beständigem festem Calciumhypochlorit dadurch gekennzeichnet, daß man Chlorkalklösung mit der Vorsicht eindampft, daß die Zersetzung des Hypochlorits auf ein möglich geringes Maß beschränkt ist, etwa bei niedriger Temperatur im Vakuum, oder rasch bei hoher Temperatur, die aus der Lösung ausfallenden Kristalle von der Mutterlauge trennt und in geeigneter

Weise, z. B. durch einen schnellen oder bei niedriger Temperatur verlaufenden Trockenprozeß trocknet.“ Obwohl die Fabrikation solchen abnorm hochprozentigen Calciumhypochlorits eigentlich mit der Chlorkalkfabrikation nichts zu tun hat, so sollte doch hier das Verfahren nicht mit Stillschweigen übergangen werden, da anstatt der Kalkmilch auch eine Chlorkalklösung für diese Fabrikation benutzt werden kann, somit die Möglichkeit gegeben ist, havarierten oder schlecht ausgefallenen Chlorkalk, sogenannten rooer, nach diesem Verfahren zu verwerten und in ein außerordentlich wertvolles Produkt zu verwandeln. Ob und wieviel dieses neuen Produkts sich Eingang in die Bleichindustrie verschafft hat, ist bisher nicht bekannt geworden, wahrscheinlich wird es aber nur von solchen Veredlungsindustrien verwandt werden können, bei denen die Kosten der Materialien nicht so sehr eine große Rolle spielen, als die Reinheit des Bleichmittels, also das Fehlen des Calciumcarbonats und des $\text{Ca}(\text{OH})_2$, welche beide Flecken auf der Ware verursachen. — Die Analyse der so erhaltenen Produkte, sei es gewöhnlicher Chlorkalk, sei es 80- bis 90prozentiges Calciumhypochlorit, erfolgt dem Handelsgebrauch gemäß fast ausschließlich nach der Penot'schen Methode, die jedem Fachmann bekannt ist; bemerkt sei hier nur, daß wesentliche Vorbedingung für die Anwendbarkeit derselben ist: 1. die Benutzung einer alkalischen Arsenitlösung; 2. gute Verreibung des Chlorkalks in einem Porzellanmörser, so daß keine Knötchen oder Knollen in dem gleichmäßigen Brei zu sehen sind; 3. Verwendung von kaltem Wasser zur Lösung; 4. Benutzung der trüben, durchgeschüttelten Flüssigkeit zur Analyse, und endlich 5. Anstellung einer Vorprobe, damit man bei der definitiven Analyse mit 1 oder 2 Tropfen beim Tüpfeln auf Jodkalium-Stärkepapier auskommt. Bei Befolgung dieser Regeln verdient die Penot'sche Methode wegen ihrer völligen Freiheit von Fehlerquellen, und ihrer großen Einfachheit, den Vorzug vor allen andern, sogenannten verbesserten Penot'schen Verfahren. Die Arsenige-Säure: $\frac{1}{40}$ Mol. = 4,95 g wird in dem vierfachen Gewicht reiner Soda oder Bikarbonats und etwa 200 ccm Wasser in Siedhitze gelöst; 7,1 g Chlorkalk werden verrieben und 50 ccm der auf 1 l gebrachten Lösung pipettiert = 0,355 g Chlorkalk, so daß die ccm der Arsenitlösung, welche gleichfalls auf 1 l verdünnt war, direkt die Prozente an w. Cl anzeigen. — Will man sich dagegen schnell eine Kontrolle des Titors der Arsenige-Säurelösung oder des Laboratoriumspersonals bei Feststellung des Gehalts eines Waggon's Chlorkalk verschaffen, so empfiehlt sich hierfür speziell die Wasserstoff-Superoxydmethode,

bei der nach der Gleichung: $\text{CaOCl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$,
resp. nach: $\text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{OCl} \\ \text{OCl} \end{smallmatrix} + 2\text{H}_2\text{O}_2 = \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{O}_2$, da: 2CaOCl_2

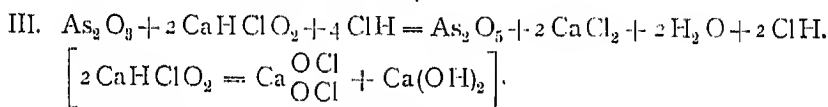
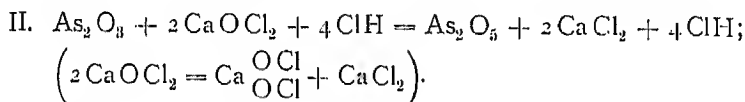
$= \text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{OCl} \\ \text{OCl} \end{smallmatrix} + \text{CaCl}_2$ ist, das entwickelte Sauerstoffvolum direkt ab-

gelesen wird; man ist daher von der Titerstellung völlig unabhängig, und hat ein absolutes Urmaß vor sich, das man genau bestimmen kann. Zur Ausführung löst man 7,915 g Chlorkalk in $\frac{1}{4}$ l kalten Wassers, verwendet 10 ccm davon im Nitrometer oder auch Gasvolumeter, wobei nur schnelles Arbeiten (ca. 2 Minuten langes Umschwenken genügt) und sofortiges Ablesen nötig ist; es zeigt dann jeder ccm Sauerstoff unmittelbar 1 Gewichtsprozent Chlor an. Die Zahl 7,915 resultiert aus der Erwägung, daß das entwickelte Sauerstoffvolum einem gleichen Volum w. Chlors im Chlorkalk entspricht, d. h. jedes ccm Sauerstoffgas = 1 ccm Cl-Gas = 0,0031664 g an-

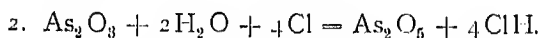
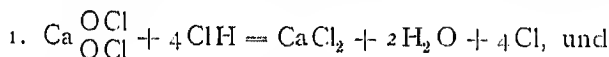
zeigt, da 1 l Cl-Gas = 3,1664 g wiegt, und $\frac{3,1664 \times 10}{4} = 7,915$ g

Chlorkalk ergibt. Man bekommt dann bei 110/112° Chlorkalk = ca. 35 bis 36 ccm Sauerstoffgas, wodurch sich ein event. kleiner Fehler bei der Ablesung für das Resultat minimal gestaltet. Das Wasserstoffsperoxyd muß für diese Bestimmungen durch ein paar Tropfen verdünnten Alkalis ganz schwach alkalisch gemacht werden, welcher Punkt an der Ausscheidung von Flocken leicht zu erkennen ist. Die Resultate fallen nach dieser Methode generell um ca. 0,15 bis 0,2 Gewichtsprozent höher als nach der Penot'schen Methode aus, was bei der Beurteilung der Resultate der letzteren nicht zu übersehen ist, im Handel aber gern übersehen wird, da der Chlorkalk bei dem Transport und der Lagerung ohnedies an Grädigkeit verliert, d. h. zurückgeht. Das Nitrometer sowohl wie das Gasvolumeter sind von Lunge angegeben und in der Ztschr. f. angewandte Chemie 1890, S. 8 ausführlich beschrieben, so daß ein näheres Eingehen auf die beiden Apparate und das Arbeiten mit denselben sich wohl hier erübrigt; veröffentlicht ist ferner das Verfahren auch u. a. in den „Chemisch-Technischen Untersuchungen“ von Lunge. — Um den Gesamtgehalt an Chlor in einem Chlorkalk finden, d. h. feststellen zu können, ob er schon verbrannt ist oder nicht, versetzt man seine Lösung mit Arsensäurelösung, bis alles w. Chlor zu CaCl_2 reduziert ist und bestimmt hierin das Gesamtchlor durch Zusatz von überschüssiger Silberlösung nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, welche letztere das arsensaure Silber in Lösung hält. Die Chlorsilberbestimmung wird dann des Rückstandes halber

am schnellsten durch Ansieden des abfiltrirten und ausgewaschenen Chlorsilbers mit Blei und Treiben des Bleikönigs ausgeführt. — Es soll hier nicht auf die Streitfragen über die Konstitution des Chlorkalks eingegangen werden; ob man sich der Formel: $\text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{OCl} \\ \text{OCl} \end{smallmatrix}$ oder der Formel: CaOCl_2 oder der Stahlschmidt'schen: $\text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OCl} \end{smallmatrix}$ bedient, für die Praxis der Analyse ist es ziemlich gegenstandslos, welche der drei Formeln Anspruch auf allgemeine Richtigkeit erheben kann, da alle drei der Anforderung genügen, daß aus ihnen mit $4 \text{ ClH} = 4 \text{ Cl}$ frei gemacht werden, welche $1 \text{ As}_2 \text{ O}_3$ zu $1 \text{ As}_2 \text{ O}_5$ oxydiren, gemäß den Gleichungen:



NB. Es sind hier nur die Endgleichungen eingesetzt, in Wirklichkeit zerfällt z. B. Gleichung I in die zwei Phasen:



Allen und jeden Analysenresultaten, auch der Tatsache, daß beim Auflösen unlösliches Kalkhydrat zurückbleibt, wird man gerecht, wenn man die Formel: $\text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{OCl} \\ \text{OCl} \end{smallmatrix}$ adoptiert, welche für das Vorhandensein des Ca(OH)_2 im Chlorkalk die Erklärung zuläßt, daß eben noch nicht alles Ca(OH)_2 in unterchlorigsauren Kalk umgewandelt ist. Weder praktische Erfahrungen, noch Analyseergebnisse stehen einer Annahme dieser Formel entgegen, vielmehr lassen sich alle Erscheinungen nach derselben ungezwungen erklären.

Für die Probenahme des Chlorkalks sind nachstehende wichtige Regeln zu beobachten, wenn man sich selbst über den wirklichen Gehalt an w. Chlor nicht täuschen will; man benutzt dazu einen Probestecher aus einem $1\frac{1}{2}$ zölligen Gasrohr bestehend, dem man durch Ausschneiden in der Längsachse einen Längsschlitz von ca. 20 mm Breite gegeben, und dessen unteren, zugeshrägten Teil, der in den Chlorkalk eingetrieben wird, man

angeschärft hat, während der oberste Teil nicht aufgeschnitten ist, sondern voll bleibt und mit einem langen Wirbel versehen wird. Nachdem das Faß gerollt ist, wird es am Deckel und Boden mit einem Zentrumsbohrer angebohrt, und der Probestecher möglichst ganz bis zum Griff eingeführt, mehrcremale um seine Achse gedreht und gefüllt herausgezogen; die so möglichst schnell genommenen Proben werden auf glasiertes Papier gebracht, schnell zerkleinert, gemischt und ausgebreitet, worauf nach der Kreuz- oder Segmentprobe das Probematerial herausgehoben, gemischt und in kleine Fläschchen mit eingeschliffenen Stopfen gefüllt wird, wclch letztere sobald als möglich zu analysieren sind. Die Kontreproben sollen an einem kühlen Orte im Dunkeln aufbewahrt werden. Nur so gelingt es dem Fabrikanten, sich vor Schaden zu bewahren und den Käufer von der effektiven Grädigkeit des Chlorkalks zu überzeugen. Differenzen in den Analysengehalten zwischen Verkäufer und Käufer sind fast stets auf mangelhafte Probenahme und Nichtbefolgung vorstehender Regeln zurückzuführen. — Es ist nun noch der Betrieb eines Kammersystems zu besprechen, der im wesentlichen, von der Beschickungs- und Entleerungsmanipulation abgesehen, in der Betätigung der Gasführung besteht, die natürlich auf sehr verschiedene Weise bewerkstelligt werden kann. Früher wurde die Installation der Leitungen so ausgeführt, daß rechts und links neben den Kammern je eine Bleirohrleitung von 120 bis 130 mm Durchmesser verlegt wurde, von denen z. B. die linke das Gas von der Zersetzung brachte, während die rechte die Verbindung der Kammern mit dem Schornstein herstellte. Sollte z. B. von 2 Kammern die Kammer *I* angehängt, d. h. als letzte in den Turnus eingeschaltet werden, so wurde durch Aufsetzen eines Ton- oder Bleikrümmers auf die Leitung *A* und auf die Kammerdecke bei *1* das Kammerinnere mit der Chlorleitung verbunden, und ebenso Leitung *2* gleichfalls durch Krümmer mit dem Krümmerausgang bei *2a* verbunden, so daß dieser mit der Leitung *B* nach dem Schornstein kommunizierte. Sollte Kammer *II* angehängt werden, so wurde das Gas sowohl durch Krümmer bei *3* von der Chlorleitung *A* in die Kammer *II* direkt, als auch bei *2b* durch Krümmer eingeführt und durch Krümmer bei *4* in den Schornstein abgeführt. War Kammer *I* fertig und sollte abgeschaltet werden, so wurde Krümmer *1* weggenommen, und anstatt dessen wurden 2 Tondeckel oder Bleikappen auf die Stutzen von Leitung *A* und der Kammerdecke gesetzt, und ebenso Krümmer *2b* weggenommen und auf *2a* umgesetzt, während das Ende in

der Kammerdecke bei 2b mittels Deckel oder Kappe geschlossen wurde. Fig. 12 bis 14 veranschaulichen diese Art der Gasführung.

Diese Art der Kammer-Zu- und -Abschaltung war natürlich einerseits für die damit betrauten Aufseher und Vorarbeiter mit großen

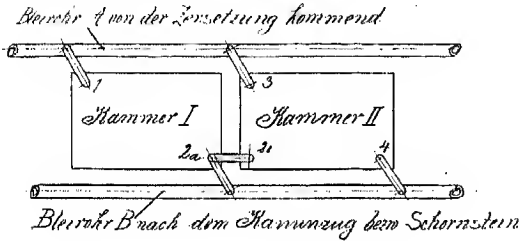


Fig. 12. Ältere Art der Gasführung.

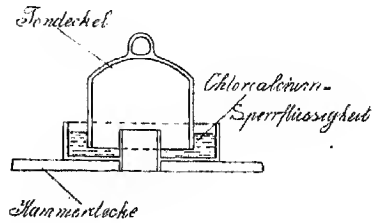


Fig. 13.

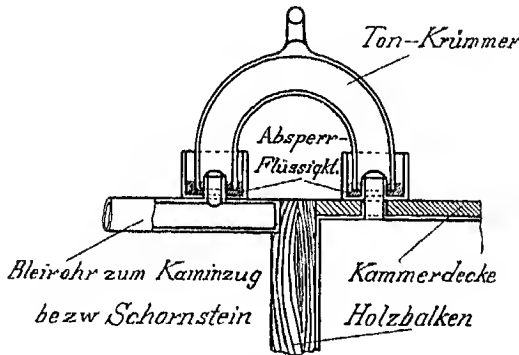


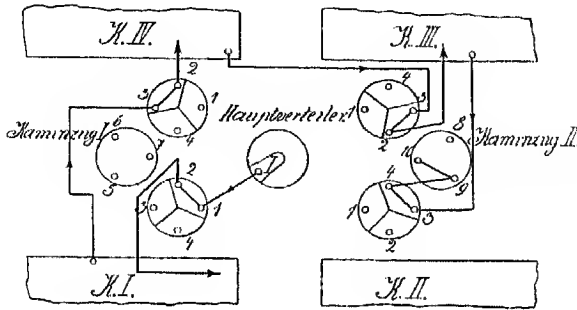
Fig. 14.

Unannehmlichkeiten und gesundheitsschädlichen Störungen verbunden, andererseits war ein Verlust an Chlorgas dabei unvermeidlich, da man scharfen Kaminzug geben mußte, um die Um- und Abschaltung einer Kammer überhaupt nur vornehmen zu können. — Bei der neueren Einrichtung der Gasführung fallen alle diese Übelstände weg; weder ist mit der Ein- und Abschaltung von Kammern ein Gasverlust verbunden, noch bringt die Einstellung der Haupt- und Nebenverteiler irgend welche Belästigungen durch Chlorgas für die Aufseher mit sich. Alle Manipulationen werden bei vollkommen dichtigem Abschluß der drehbaren Glocken durch Wasserverschlüsse vorgenommen, so daß, bei einiger Aufmerksamkeit der Aufseher, der Chlorgeruch nicht mehr als unerläßliches Attribut und Wahrzeichen einer Chlorkalkfabrik zu gelten hat.

Da ein Verständnis der Gasführung nur an der Hand von schematischen Skizzen möglich ist, so soll die Beschreibung unter

jedesmaliger Bezugnahme auf die zugehörige Skizze hier folgen:
Stellung Ia.

Kammer *II* ist fertig und entweder abgestellt, oder, nach Neubeschickung mit frischem Siebkalk, angehängt; Kammer *I* hat das Gas.



Stellung Ia.

Bei dieser Stellung des Hauptverteilers und der vier Nebenverteiler erhält Kammer *I* das Gas von der Zersetzung durch Rohr *1*, das mit Rohr *1* des Hauptverteilers in einem Abteil liegt, und gibt es durch das in demselben Kompartement des Nebenverteilers *I* liegende Rohr *2*, das fest mit dem Gaseingangsrohr der Kammer *I* verbunden ist, ab. Nach Passieren der Kammer *I* strömt es durch das Ausgangsrohr der Kammer *I* in Rohr *3* des nächsten Nebenverteilers für Kammer *IV*, mit dem es fest verbunden ist, ab. Durch Rohr *2* in derselben Abteilung wird es dann Kammer *IV* zugeführt, deren Ausgang mit Rohr *3* des Nebenverteilers *III* fest verbunden ist, geht wieder von Rohr *3* in Rohr *2* derselben Abteilung nach Kammer *III*, aus deren Ausgang in das mit ihm fest verbundene Rohr *3* des Nebenverteilers *II*, von diesem nach Rohr *4* derselben Abteilung, durch das es mittels der Rohre *9* und *10*, die mit einem Tonkrümmer verbunden sind, dem Kaminzug *II* und von da dem Schornstein zugeführt wird.

Die Deckel oben auf Kammer *I*, *IV* und *III* sind alle geschlossen, die Deckel resp. ein Deckel von Kammer *II* ist offen, um den durch Absorption des Chlorgases durch den Ätzkalk entstehenden Unterdruck in der Kammer mit dem äußeren Luftdruck auszugleichen. Obgleich Rohr *3* des Nebenverteilers *I* mit dem Ausgang von Kammer *II* fest verbunden ist, so kann doch kein Gas nach diesem Rohr *3* gelangen, oder durch Rohr *3* nach Kammer *II* zurücktreten, weil Rohr *3* mit keinem der übrigen drei

Rohre vom Nebenverteiler *I* korrespondiert, sondern allein in seiner Abteilung liegt.

Soll das Gas aus dem Ausgang von Kammer *III* nicht durch Rohre 3 und 4 des Verteilers *II* zum Kaminzug *II* gelangen, so wird Verteiler *II* gänzlich abgesperrt, so daß Rohre 1 und 4 in dasselbe Kompartement zu liegen kämen, und der Deckel bei Kammer *III* sowohl, als bei Kammer *II* geöffnet.

Durch Rohr 1 wird aber dem Verteiler *II* kein Gas von dem Hauptverteiler zugebracht, da letzterer auf Verteiler *I* gedreht ist; durch Rohr 4 ist aber auch keine Verbindung mit dem Kaminzug *II* hergestellt, weil der Krümmer auf Rohre 9 und 10 des Kaminzuges nicht aufgesetzt ist, sondern diese beiden Rohre durch eine Kappe mit Wasserverschluß verschlossen sind.

Stellung der Nebenverteiler *III* und *II* ist dann so:

Stellung Ib: Kammer *II* gänzlich abgestellt; Ausgang Kammer *III* geht in die Luft, da Deckel der Kammer *III* offen.

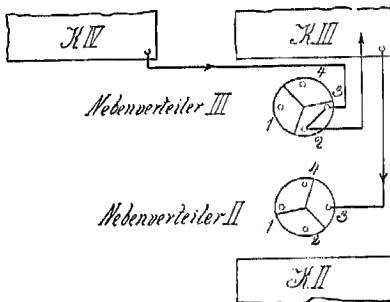
Deckel von Kammer *III* und *II* offen; Ausgang von Kammer *II* hat Verbindung mit der Luft, da der Deckel offen ist. —

Soll endlich Kammer *II*, die, weil fertig, abgestellt worden war, und dann am anderen Morgen geleert wurde, nach Neuheargierung wieder in den Turnus eingeschaltet, d. h. als letzte angehängt werden, so wird Verteiler *II* auf Stellung Ie, d. h. Rohre 3 und 2 in derselben Abteilung gedreht, so daß das Gas vom Ausgang Kammer *III* durch Rohr 3 des Verteilers *II* und Rohr 2 desselben nach Kammer *II* gelangt; in dieser Stellung ist dann der Deckel von Kammer *III* geschlossen und Deckel von Kammer *II* offen.

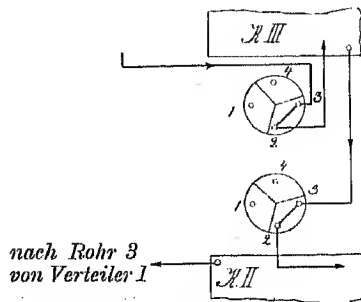
Soll endlich Kammer *II*, die, weil fertig, abgestellt worden war, und dann am anderen Morgen geleert wurde, nach Neuheargierung wieder in den Turnus eingeschaltet, d. h. als letzte angehängt werden, so wird Verteiler *II* auf Stellung Ie, d. h. Rohre 3 und 2 in derselben Abteilung gedreht, so daß das Gas vom Ausgang Kammer *III* durch Rohr 3 des Verteilers *II* und Rohr 2 desselben nach Kammer *II* gelangt; in dieser Stellung ist dann der Deckel von Kammer *III* geschlossen und Deckel von Kammer *II* offen.

Stellung Ie: Deckel von Kammer *III* geschlossen; Deckel von Kammer *II* offen. —

Stellung IIa: Kammer *IV* hat das Gas; Kammer *I* entweder abgestellt oder angehängt.



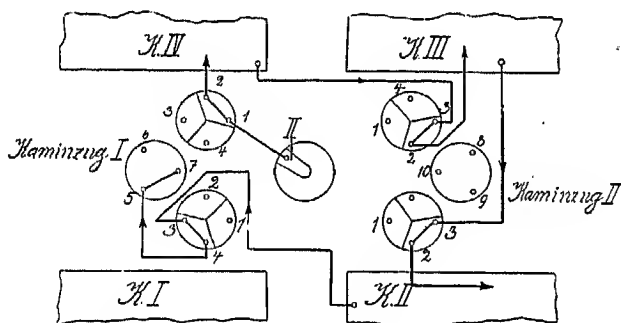
Stellung Ib.



Stellung Ie.

Kammer *II* hat den Ausgang und ist über Rohre 3 und 4 des Verteilers *I* mit dem Kaminzug *I* durch Rohre 5 und 7 verbunden; Deckel von Kammer *II* geschlossen, Deckel von Kammer *I* offen.

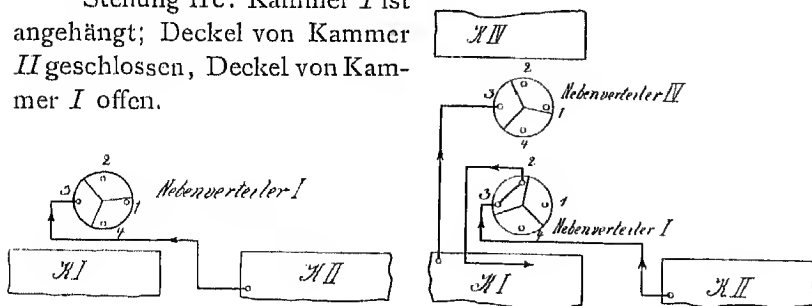
Im übrigen ist der Weg durch Pfeile bezeichnet und im Prinzip genau so, wie bei Stellung Ia, mit der sinngemäßen Abänderung, daß jetzt Kammer *IV* das Gas vom Hauptverteiler erhält, und Kammer *I* fertig und abgestellt ist. Die Überkreuzungen der Leitungen nach Rohr 3 und von Rohr 4 des Verteilers *I* nach Rohr 5 des Kaminzuges *I* liegen nur in der Ebene der Skizze; in Wirklichkeit kommen sie im Raum nicht vor, da die beiden Rohrleitungen in ganz verschiedenen Ebenen liegen und räumlich weit voneinander entfernt sind.



Stellung IIa.

Stellung IIb: Verteiler *I* für Kammer *I* gänzlich abgestellt; Deckel von Kammer *II* und *I* offen.

Stellung IIc: Kammer *I* ist angehängt; Deckel von Kammer *II* geschlossen, Deckel von Kammer *I* offen.



Stellung IIb.

Stellung IIc.

Stellung IIIa: Kammer *III* hat das Gas; Kammer *IV* ist entweder abgestellt oder nach Neubeschickung wieder angehängt;

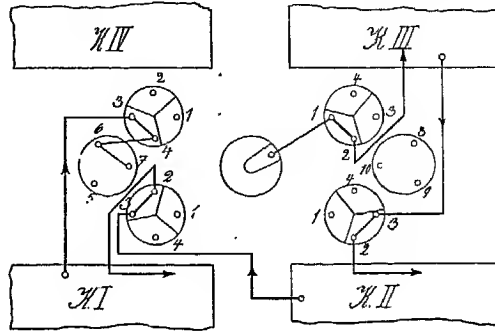
Deckel von Kammer I ist geschlossen, Deckel von Kammer IV offen; Kammer I hat über Verteiler IV von Kammer IV den Ausgang nach dem Schornstein I über Rohre 3 und 4 des Verteilers IV und Rohre 6 und 7 des Kaminzuges I.

Stellung IIIb:

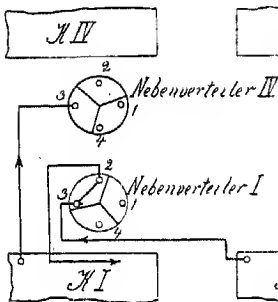
Kammer IV ist gänzlich abgestellt; Deckel von Kammer I und IV ist geöffnet.

Stellung IIIc:

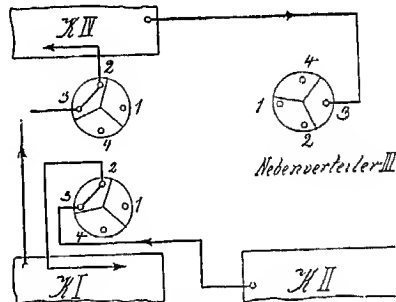
Kammer IV ist angehängt; Deckel von Kammer I geschlossen, von Kammer IV offen.



Stellung IIIa.



Stellung IIIb.

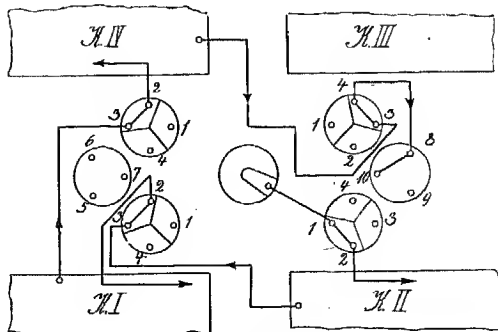


Stellung IIIc.

Stellung IVa: Kammer II hat das Gas vom Hauptverteiler; Kammer III ist entweder gänzlich abgestellt oder nach Neu- beschickung ange- hängt.

Deckel von Kammer IV ge- schlossen, Deckel von Kammer III offen.

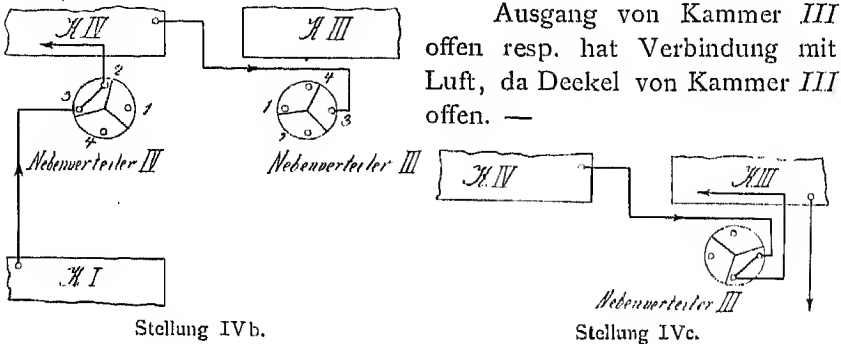
Betreffs der Überkreuzung in der Ebene der Skizze vgl. Anmerkung zu Stellung IIa.



Stellung IVa.

Stellung IVb: Kammer III gänzlich abgestellt; Deckel von Kammer IV und III offen.

Stellung IVc: Kammer III angehängt, Deckel von Kammer IV geschlossen, von Kammer III offen.



Aus vorstehenden Skizzen Ia bis IVc folgt, daß nur vier Stellungen des Hauptverteilers und ebenfalls nur vier Stellungen der Nebenverteilers möglich sind.

Die vier Stellungen des Hauptverteilers sind nämlich:

Stellung I nach Kammer I resp. Nebenverteiler I:

Stellung IV nach Kammer IV:

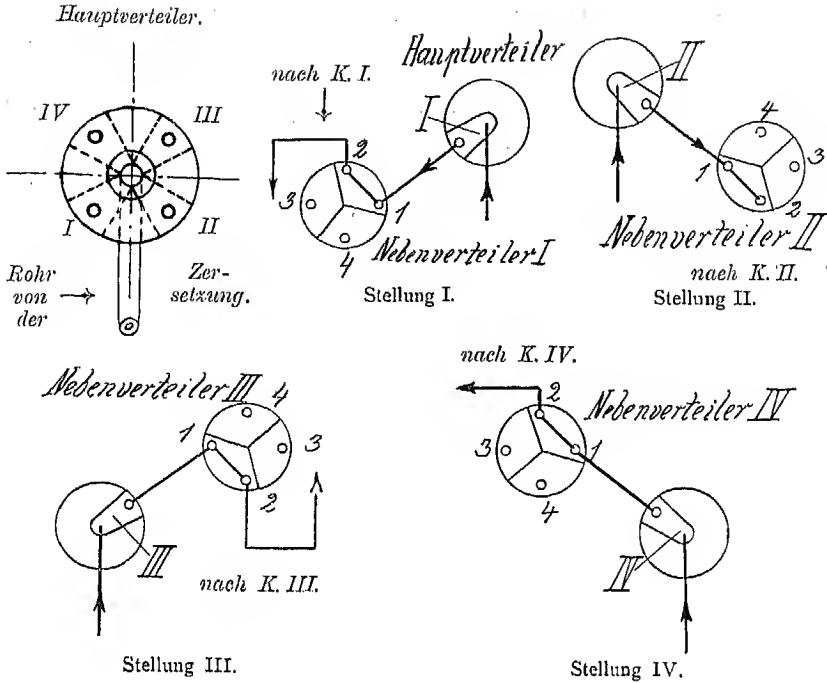
Stellung III:

Stellung II.

Die vier möglichen Stellungen eines Nebenverteilers sind folgende:

1. Stellung: Rohr 1 des Nebenverteilers I ist mit Rohr I des Hauptverteilers fest verbunden; letzteres kommuniziert mit dem in der Mitte des Hauptverteilers einmündenden, von der Zersetzung kommenden Hauptchlorrohr, wenn der Hauptverteiler nach Nebenverteiler II hin gedreht ist, so daß Rohr I und das Rohr in der Mitte des Hauptverteilers in einem Kompartement liegen. Rohr I und 2 des Nebenverteilers liegen auch in einem Abteil, so daß sie kommunizieren und Rohr 2, das fest mit dem Eingangsrohr von Kammer I verbunden ist, das Gas vom Rohr I an sie abgeben kann. Alle Deckel von Kammer I sind geschlossen.

2. Stellung: Nebenverteiler I erhält das Gas von Ausgang Kammer II durch das mit letzterem fest verbundene Rohr β , das mit Rohr 2 im gleichen Kompartement liegt; Rohr 2 ist mit Gas-eingang zu Kammer I fest verbunden. Deckel bei Kammer I ist offen, wenn Kammer I frisch angehängt ist, andernfalls bei Stellung 2 stets geschlossen.



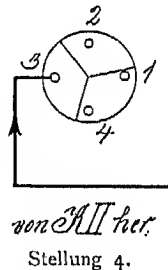
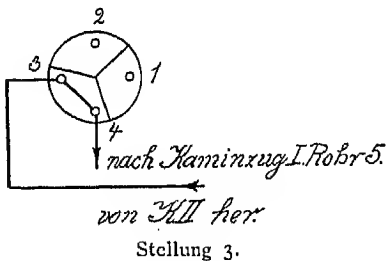
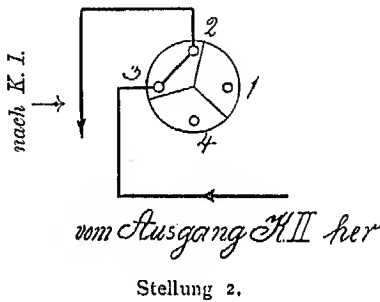
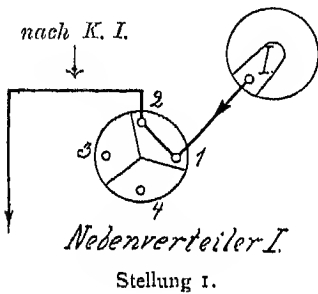
3. Stellung: Nebenverteiler I erhält kein Gas für seine eigene Kammer, sondern ist für diese abgestellt. Dagegen ist Rohr 3 mit Ausgang von Kammer II fest verbunden und gibt das Gas von dieser Kammer II durch Rohr 4, das ebenfalls im gleichen Kompartement liegt, an das Rohr 5 des Kaminzuges, das mit Rohr 4 fest verbunden ist, ab.

Die Verschlusskappen auf Rohr 5 und 7 des Kaminzuges I sind entfernt und beide Rohre durch einen Krümmer verbunden, die Deckel der Kammer I sind offen.

4. Stellung: Nebenverteiler I ist ganz abgestellt, d. h. er bekommt weder vom Hauptverteiler durch Rohr I direktes Gas, da dieser auf einem andern Nebenverteiler steht, noch hat er Verbindung durch Rohr 4 mit Rohren 5 und 7 des Kaminzuges I, da auf Rohren 5 und 7 Verschlusskappen sitzen, nachdem der Krümmer vorher entfernt war. Auch durch Rohr 3 kann der Nebenverteiler I kein Gas empfangen und weitergeben, da er allein in einem Abteil liegt und von Rohr 2 getrennt ist. Deckel von Kammer I ist offen.

5. Stellung, d. i. die Blasstellung, bei der Luft, durch einen Roots-Blower komprimiert, durch eine Eisenleitung aus der Ein-

dampfstation nach dem Kammersystem geleitet wird, um das in der Kammer nicht absorbierte Chlor nach der nächsten Kammer *IV* überzudrücken, und Kammer *I* chlorfrei zu machen zum Entleeren, ist identisch mit Stellung 1 des Nebenverteilers, indem die Preßluft der Verbindungsleitung zwischen Rohr 1 des Nebenverteilers *I* und Rohr *I* des Hauptverteilers, kurz vor dem Eintritt dieses Rohres *I* in Rohr 1 des Nebenverteilers *I*, mit einem Bleistutzen zugeführt wird, so daß die Preßluft durch Rohr 1 in das Kompartement gelangt, in welchem auch Rohr 2 liegt, durch welches die Luft der Kammer *I* zugeleitet wird; Stellung 1 korrespondiert also genau mit der Blascstellung.



Aus vorstehenden Angaben sei hier nochmals rekapituliert:

1. Rohr 1 jedes Nebenverteilers ist mit dem korrespondierenden Rohre (*I* oder *II* oder *III* oder *IV*) des Hauptverteilers fest verbunden;
2. Rohr 2 der Nebenverteiler ist mit dem Eingangsgasrohr zur Kammer, die zu dem betreffenden Verteiler gehört, fest verbunden;
3. Rohr 3 jedes Nebenverteilers ist mit der vorhergehenden Kammer fest verbunden;
4. Rohr 4 jedes Nebenverteilers ist mit dem korrespondierenden Rohr der Kaminzüge *I* oder *II*, also mit 5 bzw. 6, oder 8 bzw. 9 fest verbunden.
5. Rohr 1 jedes Nebenverteilers steht außerdem in fester Verbindung mit einer, durch einen Hahn für gewöhnlich verschlossenen

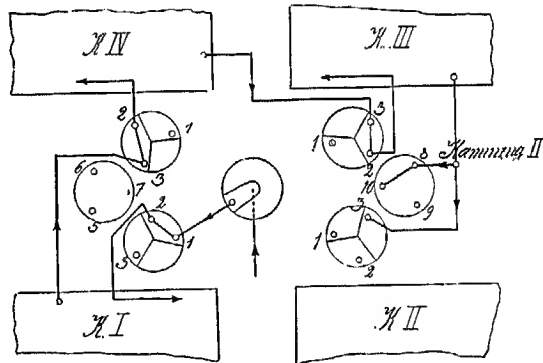
Rohrleitung, welche Preßluft von einem Roots-Blower erhält; für jedes Kammersystem ist ein Roots-Blower mit einer Haupt-Preßluftleitung und vier Abzweigungen, die mit Rohr 1 der vier Nebenverteiler verbunden sind, vorgesehen. Beim Blasen einer Kammer wird der Hahn des betreffenden Abzweigs geöffnet und beim Abstellen der Preßluft wieder geschlossen, damit kein Chlor in die Eisenleitung und den Roots-Blower gelangen resp. zurücktreten kann.

Will man an Bleirohrleitungen etwas sparen, so kann man die Nebenverteiler noch etwas vereinfachen, indem man das Rohr 4, welches die Verbindung mit dem Kaminzug herstellt, wegfällt läßt und den Ausgang einer jeden Kammer nicht nur mit Rohr 3 des nächsten Verteilers verbindet, sondern auch mit dem korrespondierenden Rohr des Kaminzugs I oder II, also einem der Rohre 5 oder 6, 8 oder 9, eine feste Verbindung herstellt. Der Ausgang einer jeden Kammer muß zu diesem Zweck einen Abzweig nach dem Kaminzug von demselben Querschnitt, wie zu Rohr 3 des nächsten Verteilers, haben.

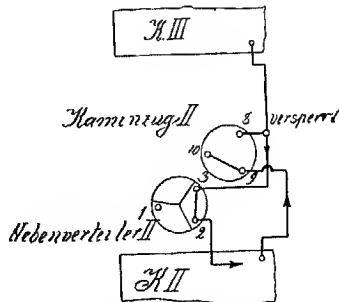
Stellung Ia: Kammer I hat das Gas, Kammer II ist entweder nach Neubeschickung angehängt oder gänzlich abgestellt:

Ausgang von Kammer III hat hier Verbindung mit dem Kaminzug II und mit Nebenverteiler II, Kammer II ist ganz abgestellt. Soll Kammer II angehängt werden, so wird der Krümmer zwischen Rohren 8 und 10 des Kaminzugs II entfernt und die Verschlusskappen werden aufgesetzt. Verteiler II erhält dann das Gas aus Kammer III durch Rohr 3 und gibt es durch Rohr 2 an seine Kammer II ab; der Ausgang von Kammer II ist dann mittels Krümmer über Rohre 9 und 10 mit dem Schornstein verbunden.

Stellung Ib:



Stellung Ia.



Stellung Ib.

Die übrigen Stellungen: IIa und IIb, IIIa und IIIb und IVa und IVb sind hieraus leicht ersichtlich und können einfach festgestellt werden. — Es muß hier jedoch darauf aufmerksam gemacht werden, daß bei der vereinfachten Konstruktion leicht Gasverluste möglich sind, wenn die Aufscher z. B. bei Stellung Ia die Verbindung: Ausgang Kammer IV über 6 und 7 des Kaminzuges I bestehen lassen von der vorhergehenden Stellung IVa her, wodurch das Gas, anstatt vom Ausgang Kammer IV über Verteiler III durch Rohre 3 und 2 nach Kammer III zu gelangen, direkt in den Kaminzug ausströmt und so verloren geht. Diese Möglichkeit ist aber mit Gasführung durch Verteiler mit vier Rohren ausgeschlossen, da jede Kammer mit dem Kaminzug über Rohre 3 und 4 des nächsten Verteilers nur dann verbunden ist, wenn der Verteiler so gedreht ist, daß Rohre 3 und 4 im selben Abteil liegen, d. h. wenn man also effektiv Kaminzug geben will!

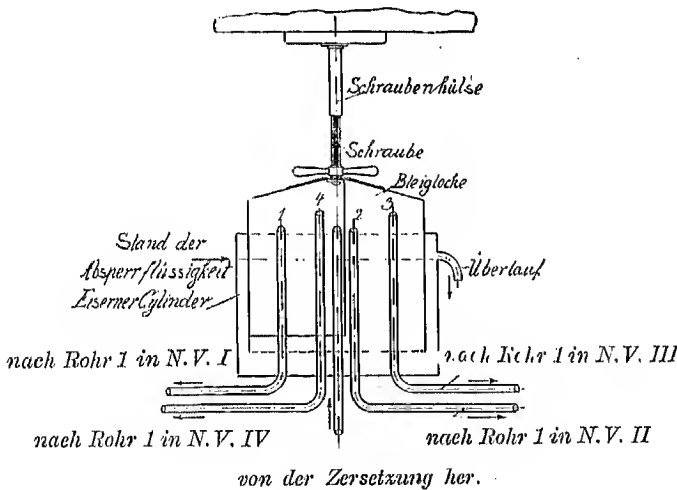


Fig. 15.

Wenn nun noch Haupt- und Nebenverteiler in der Ansicht wiedergegeben werden, so darf wohl angenommen werden, daß die Beschreibung deutlich ist. I. Ansicht des Hauptverteilers:

Die bewegliche Glocke hat zwei Scheidewände zur Bildung von vier Kompartements, welche von dem Deckel der beweglichen Glocke bis in die Absperrflüssigkeit hineinreichen, und an ersterem mittels Laschen und Nieten starr befestigt sind; der Deutlichkeit der Skizze halber sind sie hier nicht eingezeichnet, da sie aus den Grundrissen der Stellungen Ia bis IVc klar zu ersehen sind.

Die Ausmündungen der fünf Rohre müssen so hoch angeordnet sein, daß auch beim höchst möglichen Stand der Absperrflüssigkeit im feststehenden Zylinder, Flüssigkeit in die Rohre nicht eindringen kann beim Heruntersenken der beweglichen Glocke; zu diesem Zweck hat der feststehende Zylinder einen seitlichen Ansatzstutzen, der tiefer liegt als die Oberkanten der fünf Rohre, und durch den die Absperrflüssigkeit überfließen kann. Der feststehende Teil stellt einen Zylinder dar, der innen ausgebleit oder auch mit Asphaltteer gut gestrichen ist; die bewegliche Glocke ist ebenfalls aus Eisen gefertigt, das im Innern mit Bleiblech ausgekleidet und verlötet ist. Man kann auch die Glocke aus Hartblei mit ca. 10 bis 15 % Antimon herstellen, nur muß man dann ihrer Oberfläche Verstärkungsrippen aus Flacheisen geben. Die Glocke ist an einem über ihr liegenden Balken drehbar aufgehängt und kann mittels einer Schraube, die an einem Ende in einer Gewindehülse läuft, durch Rechts- oder Linksdrehen des mit ihr fest verbundenen Wirbels gehoben oder gesenkt werden, während sie am anderen Ende fest mit der Glocke verbunden ist.

Nach dem Herausheben ihrer zwei Scheidewände über die Rohrmündungen kann sie gedreht und dann über das betreffende Rohr 1, 4, 3 oder 2 heruntergelassen werden, das mit dem in der Mitte einmündenden Hauptchlorrohr von der Zersetzung im gleichen Kompartement liegen soll, während die drei andern Rohre von dem Hauptrohr in der Mitte abgesperrt sind eben durch die zwei Scheidewände, welche die Mündung dieses Rohres umfassen.

II. Ansicht eines Nebenverteilers, z. B. Nr. I:

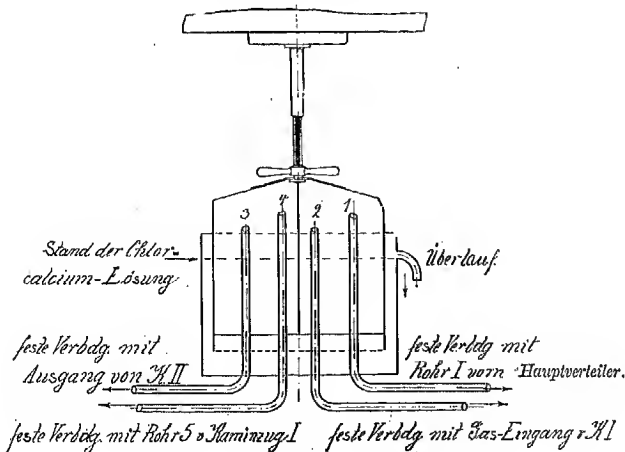


Fig. 16.

Die Aufhängung der beweglichen Glocken aller Nebenverteiler ist genau diejenige der Hauptglocke, ebenso reihen die Scheidewände von dem Deckel der Glocke bis in die Absperrlauge hinunter, jedoch sind, anstatt wie bei der Hauptglocke nur zwei, in den Nebenverteilern deren überall drei angeordnet, wie auch aus den Grundrissen der Skizzen der Stellungen Ia bis IVc deutlich zu ersehen ist. Absperrflüssigkeit, Stand derselben und Überlauf ist wie bei dem Hauptverteiler vorgesehen, desgleichen liegen die Rohrmündungen der vier Rohre über der Absperrlauge genau so hoch, wie in der Hauptglocke. Die Glocken der Nebenverteiler werden stets so gedreht und heruntergelassen, daß diejenigen zwei Rohre in ein Kompartement zu liegen kommen, welche gerade zur Weiterbeförderung des Gases in Anspruch genommen werden müssen, resp. wie die Rohre *1* und *4* zur gänzlichen Absperrung des betreffenden Nebenvertailers und seiner Kammer vom Gasstrom dienen sollen. —

Alle Rohrleitungen zu und vom Hauptverteiler, sowie zu und von den Nebenverteilern nach dem Kammereintritt, von dem Kammeraustritt und nach den Kaminzügen haben 120 mm Durchmesser; verwendet werden ausschließlich Weichbleirohre, die gegen Chlor am widerstandsfähigsten sind, falls das Blei, aus dem sie mittels der Bleirohrpresse gedrückt sind, nur kein Wismut enthält, das der größte Feind des Bleis ist, und viel stärkere Korrosionen veranlaßt, als ein gleicher Arsen- oder Antimongehalt. Bei Vergebung der Bleitafeln und -rohre für eine Chlorkalkfabrik sollte dieser Punkt viel mehr berücksichtigt werden, als gewöhnlich geschieht. —

Die Chorealciumlösung wird nur zur Vermeidung des Gefrierens als Absperrflüssigkeit verwandt, andernfalls die größten Störungen in der Zersetzung zu befürchten sind. — Bei der Stellung der Verteiler haben die Aufseher stets darauf zu achten, daß dem Gas nie der Weg verlegt ist, sondern bei drei Kammern hintereinander entweder der Deckel auf der letzten Kammer geöffnet ist, oder aber Verbindung mit dem Kaminzug hergestellt ist durch Abnehmen der Kappen und Aufsetzen des Krümmers; stets muß das Gas resp. die von ihm verdrängte Luft in die Außenluft oder den Schornstein am Ende des Turnus entweichen können, so daß kein Gasdruck in einer Kammer entstehen kann, der sehr bald die größten Unzuträglichkeiten nach sich zieht. Das ist z. B. der Fall, wenn der Aufseher bei Stellung IIa den Hauptverteiler vom Nebenverteiler *1* der Kammer *1* dreht, bevor dieser aus seiner vorher-

gehenden Stellung (Stellung Ia) mit Rohren 3 und 2 in derselben Abteilung, auf Stellung Rohre 1 und 2 im selben Abteil gedreht worden ist; oder wenn er Nebenverteiler I der Kammer I aus Stellung IIa in Stellung IIb dreht, ehe er einen Deckel auf Kammer II geöffnet hat, oder wenn er bei Stellung IIIa die Verbindung des Nebenverteilers IV mit dem Kaminzug I aufhebt, ehe der Verteiler in Stellung IIIc gedreht ist usw. Abgesehen davon, daß durch den verstärkten Gasdruck etwa vorhandene, minimale Undichtigkeiten an den Türrahmen oder Türverschlüssen, sowie den Bodenverschlüssen unter der Kammer und den Wasserverschlüssen oben auf der Kammer Gas austreten lassen, äußert sich ein solcher vermehrter Druck in der Zersetzung darin, daß die Leinwandstreifen, welche die Verbindung der Tonrohre auf den Zelldeckeln mit den Glasröhren, und die Verbindung dieser mit den Bleistutzen der Bleileitungen über den Bädern vermitteln, und nur durch die Klebkraft der übereinandergewickelten, geteerten Streifen aneinander abdichten, voneinander abgedrückt werden und das Chlorgas massenhaft austreten lassen, was eine sehr, sehr unangenehme Situation ergibt, der man nur durch sofortiges Abstellen der Dynamo des betreffenden Systems abhelfen kann. Nun läßt sich dies aber nicht so schnell bewirken, da zuvor die Erregung der Dynamo durch Vorschalten von Widerstand mit dem Nebenschlußregulator und damit die Stromstärke von 2500 Amp. auf etwa 100 Amp. herabgemindert werden muß, ehe der automatische Ausschalter fällt resp. heruntergezogen werden kann, da er zu fest haftet. Während dieser Zeit und noch lange nachher haben die Arbeiter, auch wenn sie sofort aus der Zersetzung flüchten können — was nicht immer möglich ist, wenn sie z. B. im Keller, oder mit dem Einsetzen von Zellen beschäftigt waren —, schwer unter dem Chlorgehalt der Luft zu leiden, so daß sie für den Rest der Schicht gewöhnlich nichts mehr leisten können oder wollen. — Als Aufseher der Chlorkalkfabrik sollten nur sehr gewandte, gewissenhafte und geschulte Vorarbeiter bestellt werden, denen bei jeder Umstellung der Verteiler die Führung des Gasstroms vorschwebt, und welche die Reihenfolge und Wirkung der Manipulationen vorher zu übersehen vermögen.

Gestehungskosten des Chlorkalks.

Die direkten Selbstkosten für den Chlorkalk sind kaum zu ermitteln, so lange man, wie bisher, im ungewissen darüber ist, wie man die Kosten der Zersetzung auf KOH- und Chlorkalk-

produktion verteilen soll, bzw. welcher Anteil daran auf jede der beiden Fabrikationen entfällt. Es können daher nur die Unkosten hier aufgeführt werden, die sich ermitteln lassen, die Kosten dagegen des Ausgangsmaterials: des Chlorkaliums für die Zersetzung, können hier nicht mit eingesetzt werden; weiter unten folgt eine indirekte Gestehungskostenberechnung, die ein zutreffenderes Bild der Selbstkosten des Chlorkalkbetriebes ergibt:

Kosten von 4500 kg Chlorkalk à 110/112^o, ohne Wert des Chlorgases:

I.	2250 kg Kalk à 200 <i>ℳ</i> pro 10 t, angeliefert . .	50,— <i>ℳ</i>
II.	Löhne:	
	a) Kalklöschern u. Sieben, ratierlicher Anteil, 1 Mann	4,50 „
	b) Kammerleeren u. -beschenken, 5 Mann à 5 <i>ℳ</i>	25,— „
	c) Anteil: $\frac{1}{3}$ Aufseherlohn à 6 <i>ℳ</i> = 2 <i>ℳ</i> ; $\frac{1}{6}$ des Meisters à 9 <i>ℳ</i> = 1,50 <i>ℳ</i> ; $\frac{1}{6}$ Laborant = 1 <i>ℳ</i>	4,50 „
	$\frac{1}{3}$ Laboratoriumsgehilfe à 4 <i>ℳ</i>	1,33 „
III.	Kraft: 20 Kilowattstunden für Sieben und Mahlen à 1,5 Pf.	0,30 „
IV.	Fastage, Auskleiden mit Papier, Paeken (Rüttel- maschine), Zuschlagen und Vergießen von Deckel und Boden mit Gips	60,— „
V.	Bleilöterreparaturen: $\frac{1}{3}$ Bleilöter, $\frac{1}{3}$ Gehilfe, Löt- streifen, Zink, Schwefelsäure, Bleiplatten und Rohre pro 1 Kammer täglich, d. i. pro 4500 kg Chlorkalk	30,50 „
VI.	16% Amortisation u. 4% Verzinsung von 85000 <i>ℳ</i> (1 System) = $\frac{17000 \text{ ℳ}}{350 \text{ Tage}}$	48,57 „

Summa 224,70 *ℳ*

und: $\frac{224,70 \text{ *ℳ*} \times 100 \text{ kg}}{4500 \text{ kg}} = 5 \text{ *ℳ* pro 100 kg Chlorkalk à 110/112^o,$

ohne Chlorwert, ohne Anteil an den Generalunkosten für die technischen Beamten und für Laboratorium, ohne Anteil an den Generalunkosten für den Handelsvertrieb und die Schreibbureaus.

Will man sich aber ein zutreffendes Bild des Überschusses aus dem Warenerlös über die aufgewendeten Gestehungskosten hinaus machen, so ist dies nur möglich durch Einsetzen der Gestehungskosten für die gesamte Fabrikation, und Abzug des Chlorkalkwertes von dieser Gesamtsumme, wonach dann die Selbstkosten

für die Kalilauge resultieren, denen dann als „Marge“ die Differenz zwischen diesem effektiven und dem Verkaufspreis gegenübersteht.

Gesamtkosten für eine Fabrik vom Normaltype „Elektron“ mit vier Maschinen und Dynamos, von denen drei im Dauerbetrieb sind:

Pro 100 kg Ätzkalilauge à 100 % KOH-Gehalt werden verbraucht an:

1. Chlorkalium: 145 kg à 18 <i>ℳ</i> pro 100 kg . . .	26,10 <i>ℳ</i>
2. Gebranntem Kalk: 88 kg à 2 <i>ℳ</i> pro 100 kg . . .	1,76 „
3. Braunkohlen: 1400 kg à 1,75 <i>ℳ</i> pro Tonne . . .	2,45 „
4. Löhnen und Transportkosten	3,50 „
5. Reparaturen: Löhnen und Materialien	3,50 „
6. Betriebsmaterialien bei Kohleanoden	2,50 „

(Betriebsmaterialien bei Magnetitanoden 2 *ℳ*) Summa 39,81 *ℳ*

Hiervon gehen ab für: 170 kg Chlorkalk à 10,50 *ℳ*

pro 100 kg, auf 100 kg KOH à 100% . . . 17,85 „

bleiben 21,96 *ℳ*

als Gestehtungspreis von KOH à 100 % pro 100 kg, gegenüber einem Verkaufspreis von ca. 45 bis 46 *ℳ* pro % kg, so daß also eine Marge von 24 *ℳ* bliebe, aus der jedoch noch zu bestreiten sind:

1. Gehälter für die technischen Beamten;
2. Unkosten für das Ingenieurbureau und Laboratorium;
3. Amortisations- } Quoten für die Anlage;
4. Verzinsungs- }
5. Verzinsung- und Amortisationsquote für die eisernen Versandfässer zum Laugeversand;
6. Provision an Agenten für den Verkauf von Kalilauge und Chlorkalk;
7. Versicherungsgebühren für technische Beamte, Meister und Aufseher gegen Unfall und Beiträge zur Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie;
8. Feuer-, Invaliditäts-, Haftpflicht- und Krankenversicherungsbeiträge, und endlich
9. Gehälter und Unkosten für die Schreibbureaus.

Es erhellt hieraus, daß die großen Gewinne, von denen Nichtfachleute sehr übertriebene Vorstellungen haben, nicht, bzw. jetzt wenigstens nicht mehr existieren. Wenn „Elektron“ auch bei Erlöschen des Kalisyndikats und Auflösung des Verkaufskartells für Kalilauge und Chlorkalk, — dem es jetzt seine schützende Hand leiht, — in der Lage wäre und ist, den Konkurrenzkampf gegen die anderen Verfahren, vor allem gegen „Kellner-Solvay's

Quecksilber-“ und „Aussigs Glocken-Verfahren“, erfolgreich zu bestehen, so liegt das nicht an den heute noch erzielbaren Gewinnen, sondern ist begründet in seinen Abschreibungen, die seit Jahren mit einem hohen Prozentsatz vorgenommen wurden, d. h. also in seinen großen Reserven; ferner in der Heranbildung eines geschulten Stabes von technischen Beamten und Meistern, die an energisches Arbeiten gewöhnt sind, weiter in dem Besitz eines Stammes geschulter Arbeiter, von denen ein Teil 20 bis 30 Jahre und länger im Dienst steht, endlich noch in der Summe von langjährigen Erfahrungen, über die kein anderes Werk verfügt.

Es darf aber bei Betrachtung obiger Kalkulation nicht außer acht gelassen werden, daß selbiger der günstigste Fall der Produktionsmöglichkeit zugrunde gelegt ist, nämlich der Fabrikbetrieb in Bitterfeld, der einmal über die kolossal billigen Braunkohlen aus eigenen und gepachteten Gruben verfügt, dann aber auch weit billigere Löhne als Griesheim hat, wodurch der Betrieb resp. die Selbstkosten in Bitterfeld sich weit niedriger stellen, als die in Griesheim, mit demselben Material, den gleichen Maschinen und Apparaten, und den gleichen Erfahrungen; denn rechnet man den Brennmaterialverbrauch auf Steinkohle nach Griesheimer Preis um, so ergibt sich bei diesem Posten allein eine Differenz von ca. 5,26 *M* pro 100 kg KOH à 100 %.

Rechnet man in runder Zahl — was aber nicht ganz stimmt —, daß drei Teile Braunkohle = 1 Teil westfälischer Steinkohle gleichwertig ist, so entsprechen 1400 kg Braunkohlen = 467 kg Steinkohlen à ca. 16,50 *M* pro Tonne = 7,71 *M*, d. h. der Steinkohlenpreis übersteigt den Braunkohlenpreis von 2,45 *M* um 5,26 *M*, wohl-gemerkt bei Wasserfracht von den Kohlenkippern an der Ruhr bis Griesheim, während der Kohlenpreis bei geschlossener Schifffahrt auf ca. 210 *M* pro Doppler, bei 467 kg also auf 9,81 *M* sich stellt, d. i. also um 7,36 *M* mehr gegen Bitterfeld.

Die Löhne muß man in Bitterfeld durchschnittlich um ca. 35 bis 40 % niedriger ansetzen gegenüber Griesheim, so daß diese Position von 3,50 *M* sich auf 4,73 bis 4,90 *M*, also um ca. 1,23 bis 1,40 *M* erhöht, was in Summa einen Unterschied von 5,26 *M* + 1,40 *M* = 6,66 *M* im Gestehungskostenpreise zu Ungunsten von Griesheim gegenüber Bitterfeld ergibt.

Hiermit stimmt auch überein, daß die Griesheimer Anlage, wie von einem Beamten in einem Vortrag aus letzter Zeit behauptet wurde, doppelt so teuer wie die Bitterfelder arbeite. — Aus Bilanzveröffentlichungen der Compagnia elettrochimica di Flix

in Spanien ist ferner bekannt, daß es der dort nach dem Elektronverfahren — allerdings nur Kochsalz — verarbeitenden Fabrik nicht gelingt, mehr als 8 bis 9% Dividende herauszuwirtschaften, — viele Jahre gab es nur 4 bis 5%, — obgleich die äußeren Verhältnisse dort infolge des Vorhandenseins einer Wasserkraft, naher Kochsalz- und Kalksteinlager, für den Betrieb nicht ungünstig sind. Auch Cuise-Lamotte in Frankreich und Slaviansk in Südrußland, die ebenfalls Kochsalz elektrolysieren, sollen bei weitem nicht die Erträge wie Bitterfeld liefern, was einmal durch das geringere elektrochemische Äquivalent des Na's, dann aber auch durch den geringeren Marktpreis des NaOH von ca. 21 *ℳ*, gegenüber dem von ca. 46 *ℳ* für KOH, bedingt ist, welcher Unterschied durch die Preisdifferenz zwischen Kochsalz und Chlorkalium in den meisten Fällen nicht ausgeglichen werden kann. Wenn auch in Rheinfelden eine gute Rendite in den von Elektron gepachteten „Elektrochemischen Werken, G. m. b. H.“ erzielt wird, obgleich dort ebenfalls Kochsalz zerlegt wird, so hat dieses seinen Grund in der ungemein billigen Wasserkraft, die sich auf ca. 36 *ℳ* für das Kilowattjahr stellen dürfte, sodann in dem Vorhandensein einer starken Salzsole, die direkt elektrolysiert werden kann, während sich in Bitterfeld die Kilowattstunde netto auf ca. 1,05 Pf., inkl. Amortisation und Verzinsung der Kessel- und Maschinenanlage aber auf ca. 1,5 Pf. stellen wird. Letzterer Preis bedeutet ungefähr die Grenze für die meisten elektrochemischen Industrien, der nicht überschritten werden darf, wenn die Anlagen noch rentabel arbeiten sollen, es entspricht das einem Kilowatt-Jahrespreis von ca. 126 *ℳ*. —

Die Anlagekosten einer Chlorkalkfabrik mit drei Systemen à vier Kammern betragen, wie aus obigem S. 73 und S. 104 hervorgeht, — obige 85000 *ℳ* waren nur bei Installation eines Systems für sich allein kalkuliert, — gleich ca. 180000 *ℳ*; auf S. 45 sind die Anlagekosten einer mit drei Systemen in der Zersetzung, Eindampferei und Chlorkalkfabrik arbeitenden Anlage mit ca. 760000 *ℳ* angegeben, es entfallen demnach auf Zersetzung + Eindampferei = 760000 — 180000 = 580000 *ℳ*, die sich mit ca. 480000 *ℳ* auf die Zersetzung und mit ca. 100000 *ℳ* auf die Eindampfstation verteilen; dieser Kostenansatz S. 45 bezieht sich jedoch auf eine mit einer Wasserkraft arbeitende Anlage, welcher die erforderliche el. Energie, event. durch Fernleitung, in Form von Drehstrom, und auf das Werk selbst, nach Umformung mittels rotierender Umformer, als Gleichstrom zugeführt wird, deren Kosten aber überhaupt nicht berücksichtigt sind. Falls aber die el. Energie durch Verheizung

von Braun- oder Steinkohle erzeugt werden soll, kommen noch die Kosten für Kessel-, Maschinen- und Dynamohaus zu obiger Summe von 760000 *M* hinzu mit ca. 250000 *M*, desgleichen sind die Kosten für die Schmelzerei auf festes KOH nicht in dem Preise eingegriffen, wofür noch ca. 30000 *M* extra anzusetzen sind, so daß sich in Summa folgende Kalkulation der Anlagekosten ergibt:

I. Kessel-, Maschinen- und Dynamohaus mit dreimal je einem Kessel-, Maschinen- und Dynamo-Aggregat und einem kompletten Reserve-Aggregat, einschließlich zwei Kondensatoren, Rohrleitungen und Montage	250000 <i>M</i>
II. Zersetzung mit 90 Bädern mit allem Zubehör, einschließlich Gebäude und Montage	480000 „
III. Eindampferi mit Vakuum- und Wasserpumpen, Kompressor, Transmissionen, Rohrleitungen und Eisenkonstruktionen für die Reversoire und Pfannen- zylinder	100000 „
Montage	4000 „
IV. Schmelzstation	30000 „
V. Chlorkalkfabrik	180000 „
VI. Schornstein mit Flugstaubkammern und Kanälen	20000 „
VII. Hochwasserreservoir mit Eisengerüst, 2 Filterpressen und Leitungen	16000 „
VIII. Werkstätten für Schlosserei und Schmiede mit Maschineneinrichtung, für Bleilötereie, Schreinerei und Böttcherei, inkl. Gebäuden	40000 „
	<u>Summa 1120000 <i>M</i></u>

NB. In vorstehendem Betrag ist der Preis für Grund und Boden, sowie für die Überlassung einer Lizenz seitens „Elektrons“ nicht eingegriffen.

Schluß des von Herrn Dr. B. Scheid bearbeiteten Teils.

2. Verfahren Outhenin-Chalandre.

Außer dem Griesheim-Verfahren steht gegenwärtig, meines Wissens, nur ein einziges zweites in Verwendung, bei welchem die Elektrolyse in vertikaler Anordnung ohne Gegenführung des Elektrolyten (von der Anode zur Kathode), durchgeführt wird:

das Verfahren Outhenin-Chalandre, und auch dieses scheint nur mehr in einer einzigen Anlage in Betrieb zu stehen, der Anlage in Bussi (Italien) der Società Italiana Electrochimica, die es von der Société Anonyme Suisse de l'Industrie Electrochimique erworben hat. Eine Anlage, die nach demselben Verfahren in Barcena (Spanien) eingerichtet worden ist, soll den Betrieb eingestellt haben; dasselbe soll eine Anlage in der Schweiz getan haben.

Die Konstruktion der Bäder ist in dem D.R.P. Nr. 73964 so eingehend beschrieben und durch Figuren erläutert worden (siehe I. Band, S. 45 bis 51), daß ein Hinweis an dieser Stelle genügt; auch auf das D.R.P. Nr. 116411 (I. Band, S. 94f.) und auf die Diskussion desselben sei verwiesen.

Inwieweit sich die Bäder in ihrer technischen Ausführung von den Angaben der Patentschriften unterscheiden, entzieht sich meiner Kenntnis. Auch über die Resultate, die mit diesen Zellen erzielt werden, stehen mir sichere Daten nicht zur Verfügung. Soviel man hört, soll die Leistung der Zellen aber keine besonders gute sein — und wenn ihre Konstruktion und Betriebsweise der Patentzeichnung und der Patentbeschreibung entspricht, steht in der Tat kein besonders gutes Resultat zu erwarten. Danach soll der Anodenraum mit konzentrierter Salzlösung beschickt werden, während man in den Kathodenraum zu Beginn verdünntes Alkali, während der Elektrolyse aber Wasser zufließen läßt.

Die Gasblasen, welche bei der Elektrolyse aufsteigen, vermitteln eine Zirkulation des Elektrolyten. Dadurch, daß man den Kathodenraum lediglich mit Wasser speist, strebt man an, ehloridfreie Laugen zu erhalten, die durch einen Stutzen nahe dem Boden abgezogen werden. Der angestrebte Vorteil ist aber sehr gering, etwas Chlorid gelangt durch Diffusion durch das Diaphragma dennoch in das Kathodenprodukt. Zur unmittelbaren Verwendung sind die gewonnenen Laugen wohl doch viel zu verdünnt und beim Eindampfen erhält man kaum ein viel ehloridfreieres Produkt als beim Eindampfen ehloridreicher Alkalien mit Salzabscheidung. Für diesen geringen Vorteil nimmt man den großen Nachteil in Kauf, daß sich in Kathodenumgebung kaum andere Anionen befinden als OH' , die denn auch die Stromleitung zur Anode allein bestreiten müssen, viel Kathodenprodukt wird dadurch in den Anodenraum befördert; bei Gegenwart größerer Chloridmengen an der Kathode wären viele Cl' -Ionen befähigt, einen Teil der Stromleitung zu übernehmen, die Ausbeuten wären bessere.

Die Abnahme der Cl' -Ionen-Konzentration auf dem Wege von der Anode zur Kathode wirkt zwar günstig auf das Resultat der Elektrolyse ein (dies wird noch im folgenden bei Erläuterung des Glockenverfahrens näher ausgeführt werden), weil die Cl' -Ionen wenigstens in unmittelbarer Anodenumgebung die Anionen sind, welche für die Stromleitung (infolge ihrer hohen Konzentration im Vergleich zu OH') bevorzugt werden und ein Andringen von OH'

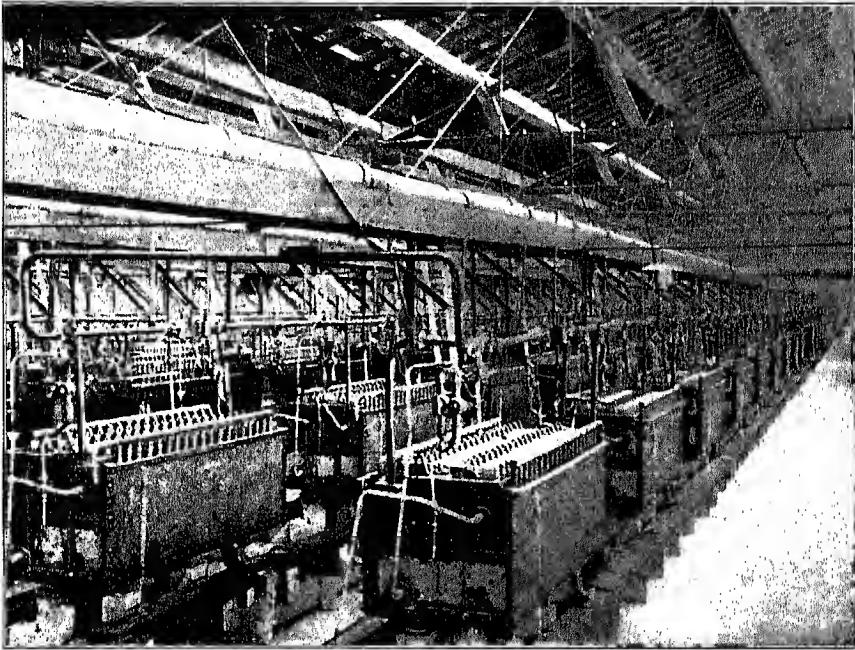


Fig. 17.

an die Anode erschweren. Diese günstige Arbeitsbedingung kann aber hergestellt werden, ohne daß man den Katholyten so weit an Chlorid verarmen läßt, wenn man den Gesamt-Chloridgehalt der Lösung entsprechend erhöht. Der genannte Vorteil ist übrigens bei Verwendung vertikal angeordneter Anoden nur ein geringer, weil die aufsteigenden Chlorblasen den Anolyten derart vermengen, daß OH' -Ionen fast ungehindert zur Anode gelangen. Die Beschickung des Kathodenraumes mit Wasser muß demnach als ein Fehler angesehen werden, welchen die Fabriken wohl auch behoben haben dürften.

Fig. 17 führt die Ansicht eines Bäderraumes vor.

Ib.

Zellen mit vertikaler Anordnung, in welchen der Elektrolyt während der Elektrolyse von der Anode zur Kathode bewegt wird.

Es ist nach den Auseinandersetzungen auf S. 3 ff. des I. Bandes klar, daß man bessere Resultate bei der Elektrolyse erzielen kann, wenn man der Einwanderung von Kathodenprodukt in den Anodenraum durch eine Gegenbewegung des Elektrolyten entgegentritt.

Das im D.R.P. Nr. 73 651 (1893) I. Band, S. 44 beschriebene Verfahren der Farbwerke Höchst bildete einen Versuch, dies ohne Zuhilfenahme von Diaphragmen zu erzielen. Der Elektrolyt sollte zwischen den parallelen, vertikalen Elektroden derart zugeführt werden, daß er in einer Ebene, welche mindestens so groß ist wie die Elektrodenfläche, nach rechts und links auf die Elektroden zufließt, um an der äußern Seite der Elektroden wieder abgeführt zu werden. Diese Bewegung wird dadurch herbeigeführt, daß die Speiselösung zwischen den Elektroden durch seitlich perforierte Rohre zufließt.

Soll aber eine solche Flüssigkeitsbewegung bei vertikaler Anordnung wirksam sein, so darf sie keine zu langsame bleiben. Erfolgt sie aber schnell genug, um die gewünschte Trennung zu ermöglichen, so gelingt es nur äußerst verdünntes Kathodenprodukt zu gewinnen. Der an sich richtige Gedanke fand in dieser Ausführungsform keine technisch brauchbare Lösung.

1. Verfahren Hargreaves-Bird.

In glücklicherer und sehr origineller Weise sucht ein Verfahren, das nach seinen Erfindern Hargreaves und Bird benannt ist, die Diaphragmentrennung mit einer Bewegung der Lösung nach der Kathode zu verbinden. Nachdem dieses Verfahren anfänglich mit großen Schwierigkeiten zu kämpfen gehabt hat, hat es sich in der Praxis eingeführt und wenn es in der Stammfabrik, der Electrochemical Alkali Co. in Middlewich (Cheshire) mit ca. 2000 HP., ferner in Gichon (Spanien), wo eine etwa gleichgroße

Anlage errichtet worden ist, in der West-Virginia Pulp Co. in Amerika und in der Zellulosefabrik Brigl und Bergmeister in Niklasdorf bei Bruck a. d. Mur, wie es verlautet, nicht mit besonderem Erfolg zu arbeiten scheint, so liegt dies zum Teil wohl an der etwas mangelhaften Durchkonstruktion im Detail.

Die erste Zellenform, welche Hargreaves und Bird wählten, dürfte die des Brit. Pat. Nr. 18039 von 1892 sein (I. Band, S. 150f.), der Kathodenraum ist dort noch mit Lösung gefüllt. Die typische und originelle Hargreaves-Bird-Anordnung, den Kathodenraum leer zu lassen, finden wir zuerst im Brit. Pat. Nr. 18871 vom selben Jahre (I. Band, S. 160f.).

Die einzelnen Entwicklungsphasen sind in den D.R.P. Nr. 76047 (I. Band, S. 53 bis 57), Nr. 83527 (I. Band, S. 62 bis 66), Nr. 85154 (I. Band, S. 67 bis 68), Nr. 88001 (I. Band, S. 79 bis 83), Nr. 111289 (I. Band, S. 88 bis 90), Nr. 113055 (I. Band, S. 91 bis 93), endlich dem D.R.P. Nr. 227023 (I. Band, S. 130 bis 131) der Bleach and Caustic Process Company niedergelegt.

Es ist interessant, daß gerade im ersten deutschen Patente, dem D.R.P. Nr. 76047 eine horizontale Anordnung gewählt wurde; sie scheint aber gleich verlassen worden zu sein, denn alle nachfolgenden Zellenkonstruktionen weisen die vertikale Anordnung auf, obzwar die horizontale Zelle bei genügender Durchkonstruktion sicher sehr gute Resultate hätte liefern müssen (siehe hierzu auch I. Band, S. 179 Brit. Pat. Nr. 17161 von 1897).

Ihren glücklichen Erfindungsgedanken, die Flüssigkeitszirkulation so zu leiten, daß der Elektrolyt in der Richtung von der Anode zur Kathode fließt und dadurch die OH^- -Ionen hemmt, von der Kathode zur Anode zu dringen, haben Hargreaves und Bird nicht unter Patentschutz gestellt. Hätten sie dies getan, so hätten sie die ganze moderne Entwicklung, welche die elektrolitische Chloridzerlegung mit festen Kathodenmetallen später durchgemacht hat, für sich monopolisiert, denn alle erfolgreichen Verfahren, die späterhin ersonnen, ausgearbeitet und in die Technik eingeführt wurden, gründen sich auf diese Art der Führung des Elektrolyten. Hargreaves und Bird beschränkten sich darauf, das Leerhalten des Kathodenraumes unter Schutz zu stellen und diese spezielle Anordnung wurde vielfach nachgeahmt und auch umgangen.

Von den späteren Patenten dürften D.R.P. Nr. 88001 und 111289 nur versuchsweise Anwendung gefunden haben, wichtiger scheint Nr. 113055 (I. Band, S. 91ff.) zu sein. Eine weitere Aus-

bildung desselben ist im deutschen Patent Nr. 227023 zu finden, welches die Ausführungsform darzustellen scheint, die von einer amerikanischen Anlage gewählt wurde.

Über die Entwicklung der Konstruktion der Kohleanoden geben die D.R.P. Nr. 114193 (I. Band, S. 143), Nr. 154653 (ib.), die Brit. Pat. Nr. 25519 von 1897 (I. Band, S. 212), Nr. 9631 von 1899 (ib.), Nr. 19368 von 1902, Nr. 10204 von 1902, Nr. 23930 von 1908 (I. Band, S. 214) und Nr. 12709 von 1909 Aufschluß. Der Umstand, daß die Konstruktion der Anoden noch immer abgeändert wird, bestätigt die Vermutung, daß die Durchkonstruktion im Detail noch keine vollendete ist.

Die Bauart der verwendeten Zellen entspricht im großen ganzen den Patentbeschreibungen. Die Zellen bilden ein schmales Parallelepiped, das zum größten Teile von einem sackförmigen Innenraum eingenommen wird, dessen Längswände von den Diaphragmenplatten gebildet werden, dessen drei Schmalseiten aber aus Zement bestehen. Dieser sackförmige Raum dient zur Aufnahme der Anodenkohlen und des Elektrolyten. Einen eigentlichen Kathodenraum — und das bildet die besondere Eigentümlichkeit dieser Zellenkonstruktion — gibt es nicht. Die Kathode, ein flach gewalztes Eisen- oder Kupferdrahtnetzgewebe, grenzt vielmehr unmittelbar an die Außenseite der Diaphragmen, die sich, dem hydrostatischen Druck folgend, innig daran schmiegen. Die Benetzung der Kathode erfolgt durch die, durch das Diaphragma tretende Lösung, welche dem hydrostatischen Druck folgend (den OH' -Ionen entgegen) von der Anode durch das Diaphragma zur Kathode fließt.

In dieser eigentartigen Anordnung liegt zugleich der Vorteil und die Gefahr dieses Verfahrens. Der Vorteil, daß der größte Teil der gebildeten Lauge von der Kathode rasch abfließt und dem Bereiche der Stromlinien entzogen wird, die Gefahr der Ausbildung mannigfacher Übergangswiderstände, der übrigen mit ungenügendem Stromschluß verbundenen Übelstände und eines ungleichmäßigen Flüssigkeitsdurchflusses.

Diese Übelstände machen sich besonders unangenehm fühlbar, wenn man poröse Zementschichten mit eingemischtem Asbest als Diaphragmenmaterial verwendet, mit denen das Kathodendrahtnetz verbunden wird. Man stellt sie her, indem man Zement oder ein Zementgemisch über die Kathode ausgießt und erstarren läßt. Besser eignen sich schmiegsamere, mit Silikaten imprägnierte, verstärkte, etwa 3 mm dicke Asbestpappen, welche sich an die (nicht

mehr starr damit verbundenen) Kathodennetze lehnen, die eine Dicke von ein Achtel bis drei Achtel Zoll besitzen. Trotzdem scheint die Elektrolyse auch in dieser Anordnung nicht ganz zufriedenstellend zu arbeiten, denn diesem Grunde ist es wohl zuzuschreiben, daß die Erfinder (wohl um das schnelle OH^- -Ion durch das $2\frac{1}{2}$ mal langsamere CO_3^{--} zu ersetzen) Soda statt des teureren kaustischen Natrons als Kathodenprodukt erzeugen. Dieser Vorschlag findet sich zuerst im Brit. Pat. Nr. 21178 vom Jahre 1897 (I. Band, S. 179). Zu diesem Zwecke wird die innere Diaphragmenzelle in geringer Entfernung mit einem gußeisernen Mantel umschlossen, so daß

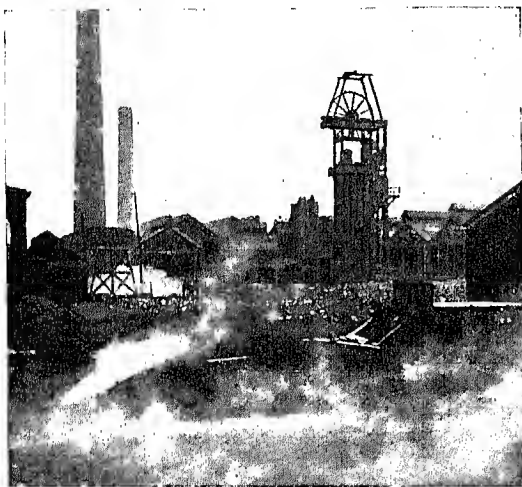


Fig. 18. Anlage in Middlewich.

ein enger Kathodenraum zu beiden Seiten der Anodenzelle entsteht, durch welchen Kohlensäure (aus eiserne Kalköfen, Fig. 18) und Dampf (aus besonderen Kesseln) geblasen wird. Die Kohlensäure führt das freier werdende Natron in Soda über, der Dampf spült dieses Produkt ab und erhöht gleichzeitig die Badtemperatur auf 70 bis 85°. Um das Abspülen zu erleichtern

(möglicherweise auch, um die Kathodendrahtnetze besser zu befeuchten) und um die Kathode vor Ausbauchungen zu bewahren, stützen sie schräg angeordnete, von der inneren Mantelfläche gegen die Kathode abfallende Rippen aus Kupferblech. Sie stecken etwa zur Hälfte in Zement, durch welchen sie fest mit der äußeren Mantelfläche verbunden sind und stemmen sich mit ihren anderen, etwas ausgeschweiften Enden gegen die Kathode, während Aussparungen den Gasen und dem Dampf ungehinderten Durchtritt gestatten. Auf diesen Rippen fließt Kondenswasser gegen die Kathode ab und nimmt dabei das Kathodenprodukt mit.

Die frische, konzentrierte Salzlösung tritt auf einer Seite durch das bis auf den Boden reichende Steingutrohr in die Anodenkammer ein und verläßt sie in verdünntem Zustande oben auf der entgegengesetzten Seite. Die englische Anlage steht auf

einem Salzlager, das sich in 50 m Tiefe mit einer Mächtigkeit von 40 m erstreckt. Aus diesem, praktisch unerschöpflichem, Lager wird Sole mittels Druckluft in Röhren gepumpt, welche ohne besondere Reinigung der Elektrolyse direkt zugeführt werden kann. Die Sole ist klar, sie enthält aber verunreinigende Kalzium-, Magnesium- und Eisenverbindungen. Die Befürchtung, daß die Diaphragmenporen sich durch diese Verunreinigungen resp. den daraus gebildeten Hydraten zu schnell verstopfen würden, ist unbegründet geblieben, es heißt im Gegenteil, daß die abgeschiedenen Hydrate sogar günstig wirken, weil sie das Diaphragma verstärken. Bei der immerhin geringen Lebensdauer der Diaphragmen (zwei bis drei Monate) ist dies wohl möglich, wenn auch eine solche, von außen kaum zu regelnde Verstärkung des Diaphragmas nicht immer erwünscht sein dürfte. Eine irgendwie zu Bedenken Anlaß gebende Verunreinigung der Endprodukte durch die Verunreinigungen des Ausgangsproduktes soll nicht eintreten.

Die Anodenkammer ist 3 m lang, 1,6 m tief und 38 cm weit. Mehrere Anoden aus Retortenkohle sind darin der Länge nach in wechselnden Dimensionen und einer ursprünglichen Dicke von etwa 25 mm nebeneinander angeordnet. Sie ragen bis auf den Boden des Gefäßes und sind aus kleineren Kohlenstücken zusammengesetzt, die auf die starken Zuführungen aufgesetzt sind (siehe I. Band, Fig. 157 und 158). Die Zuführungen tragen angegossene Köpfe aus Blei-Kupferlegierung, ein Kupferband verbindet sie untereinander und schließt sie an die Stromführungsschiene an.

Die Verwendung von Kupfer für die Kathodendrahtnetze bedingt einen geringen Mehraufwand an Spannung, doch scheinen sich Eisenkathoden bei der Erzeugung von Soda nicht zu bewähren (wohl wegen der zu geringen Passivität des Eisens in Karbonatlösung, bei Gegenwart übereschüssiger Kohlensäure).

Abänderungen der Anodenkonstruktion sind im D. R. P. Nr. 114193 und Nr. 154653 beschrieben.

56 Zellen bilden in Middlewich einen Satz (Fig. 19 und 20), je 14 Zellen sind dabei hintereinander geschaltet, vier solcher Reihen parallel geschaltet. Jede Zelle nimmt 2000 bis 2200 Ampères bei 4,2 Volt Spannung auf, durch die Diaphragmenbäche fließen rund 275 Ampère pro qm. In Middlewich sind vier solche Sätze aufgestellt, ein fünfter soll noch in Betrieb kommen.

In der West-Virginia-Pulp Paper Co., Mechanicville (N. Y.) arbeiten zwei Sätze von Zellen mit 4 Volt Zellenspannung und

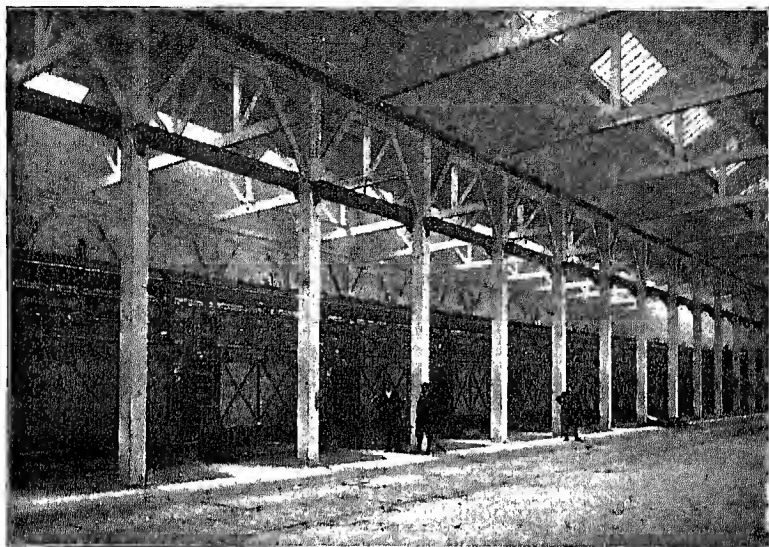


Fig. 19.

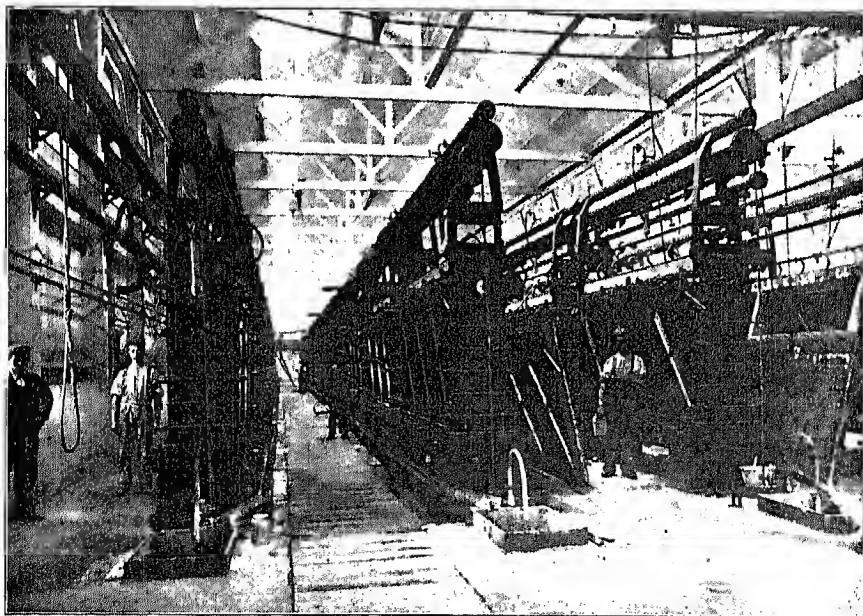


Fig. 20.

3100 Ampères Kapazität (2×126 Volt), in Piedmont ebensolche Zellen mit 2600 Ampères und 3,6 Volt Zellenspannung.

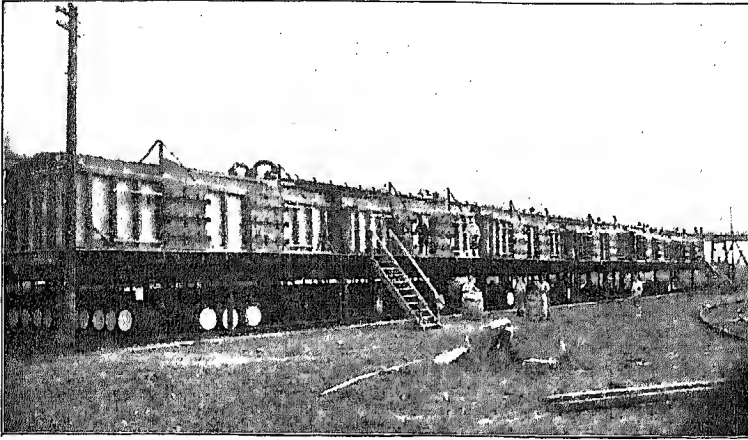


Fig. 21. Chlorkalk-Kammern in Middlewich.
Das gleichmäßige Klima Englands erlaubt ihre Aufstellung im Freien.

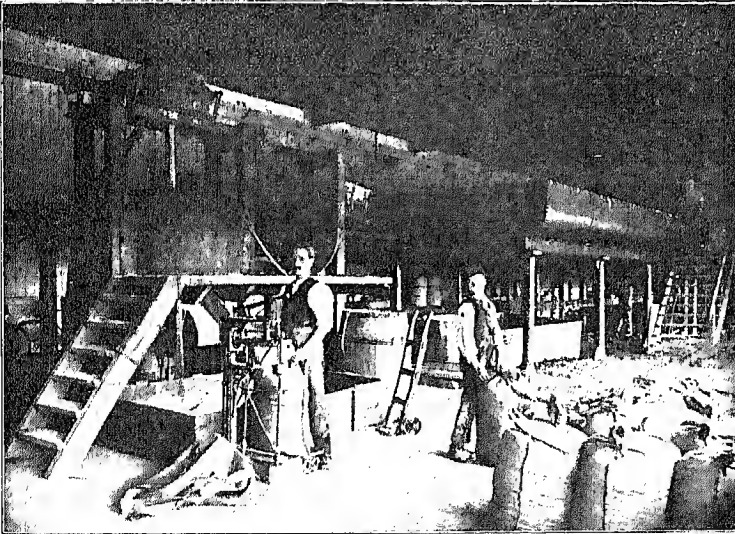


Fig. 22. Verpackung der Soda in Middlewich.

Die Kathodenlauge fließt mit einem durchschnittlichen Gehalte von 15% Na_2CO_3 (äquivalent 7,6% NaOH) ab. Die Soda wird daraus durch einen einzigen Kristallisationsprozeß gewonnen und durch Zentrifugieren und leichtes Nachwaschen von der Mutterlauge

befreit. Sie enthält dann nur mehr ca. 3 % Verunreinigungen, die sich aus NaCl , Na_2SO_4 und Na_2SO_3 zusammensetzen (letztere aus dem SO_2 -Gehalt der eingeblasenen Kohlensäure). Die Mutterlauge wird nicht weiter verwendet, ihr Kochsalzgehalt soll ein ganz geringer sein (?). Kershaw berichtet¹, daß etwa 11 prozentige Sodalösung mit weniger als 1 % Chlorid (das wären rund 16 Mol. NaCl auf 100 Mol. Na_2CO_3) beim Versuche erhalten wurden.

Das Chlor ($+\text{CO}_2$) ist 97 bis 98 prozentig, es dient in Middlewich zur Herstellung festen Chlorkalks (Fig. 21 Chlorkalk-Kammern), in den anderen Werken zur Darstellung flüssiger Bleichlösung. In den Fabriken, in welchen festes Kochsalz das Ausgangsmaterial bildet, wird die Anodenlösung nachgesättigt und abermals in die Anodenkammern geschickt. In Middlewich läßt man aber die teilweise erschöpfte Lauge wegfließen. Dies wird durch die niederen Gesteungskosten der Sole ermöglicht, eine Anreicherung der Verunreinigungen wird dadurch verhütet, doch muß man mit der Lauge auch geringe Menge gelösten Chlors wegfließen lassen.

Vor Errichtung der Anlage in Middlewich wurde das Hargreaves-Birdsche Verfahren in Farnworth erprobt. Dasselbst gelangte nur eine Zelle zur Verwendung. Das Ergebnis eines 59tägigen Versuches in dieser Probeanlage ist bekannt geworden.² Auf die Gesamtdiaphragmenfläche von 9,25 qm wirkt ein Strom von mehr als 2000 Ampères. In 24 Stunden wurden 105,7 kg Kochsalz zerlegt und lieferten 165 kg Chlorkalk mit 37 % aktivem Chlor und 262 kg kristallisierte Soda, die 97 kg wasserfreier Soda entspricht. Zwei Versuchsergebnisse sind:

Tabelle 1.

Dauer der Beobachtung in Tagen	Mittlere Stromstärke	Volt	kg NaCl in 24 Stunden zersetzt	Stromausbeute
26	2031,5 Amp.	4,2	98,6	92,7 %
41	2089,8 „	4,24	98,6	90,4 %

Von dem gelösten Chlorid wird ein viel größerer Teil zerlegt als es nach den früher besprochenen Verfahren möglich war, die Konzentration der Kathodenlösung ist dabei trotzdem eine größere, während die Stromausbeute etwa 90 % beträgt. Allerdings fällt die Ausbeute unter sonst gleichen Bedingungen etwas niedriger

1) Electricity XII, 216 (1898).

2) Electricity XIII, 15. September 1897; ib. Gobain, 10. November.

aus, wenn man Natronlauge und nicht Soda herstellt, weil die schnelleren Hydroxylionen viel größeren Anteil an der Stromleitung nehmen. Ein völliger Ausschluß des Kathodenproduktes von der Stromleitung ist ja auch hier nicht zu erzielen, zum mindesten muß die Flüssigkeitshaut, welche den elektrischen Kontakt vermittelt, der Stromwirkung unterliegen, wenn es auch gelingt, alle übrigen Lösungsteile von der Kathode wegzuspülen. Die Flüssigkeitshaut enthält aber gerade die konzentrierteste Lösung. Die weggespülten Anteile können auch nicht sofort vollständig aus dem Bereiche der Stromwirkung entfernt werden, wenn sie auch bald an Orte gelangen, wo die Stromlinien weniger dicht sind. Trotzdem liegen die Verhältnisse hier fraglos weitaus günstiger als bei den meisten anderen Diaphragmenverfahren.

Die Figuren 19 bis 22 führen Ansichten der Bäderräume, der Chlorkalkkammern und des Verpackungsraumes in Middlewich vor.

Bei weiterer Durcharbeitung des Verfahrens sind auch die Zellen derart verbessert worden, daß sie nunmehr auch Ätznatron mit guter Stromausbeute liefern sollen.

Nach Harrison¹ wurden in Piedmont bei 31 tägigem Betriebe mit 16 Zellen folgende Resultate erzielt:

Gesamtspannung	56,92 Volt
Zellenspannung	3,56 „
Stromstärke	2600 Ampères
für die Elektrolyse	198,5 elektr. H. P.
Gesamtkraftverbrauch der Anlage . . .	270,0 „ „
Stromausbeute	90,0%
Energicausbeute	51,9%
in 31 Tagen Produkte an Ätznatron . .	120,900 lbs.
in 31 „ „ „ „ Chlorgas . . .	81,511 „
Kalkverbrauch in 31 Tagen	247,758 „
Koksverbrauch in 31 Tagen	31,000 „
Betriebsstunden	743,6 Stunden
Stillstand	0,4 „

Wie eingangs erwähnt, steht die Hargreaves-Bird-Zelle auch in Österreich in der Zellulosefabrik Brigl & Bergmeister in Nicklasdorf in Verwendung.

Die Resultate, die dort erzielt wurden, weichen erheblich von denjenigen ab, die Harrison publiziert hat, und sind durchaus nicht als günstig zu bezeichnen.

Die Anlage umfaßt 16 Zellen à ca. 2000 Ampères. Die Zellen-

¹⁾ Eng. Min. 83, S. 137.

spannung beträgt 4 Volt bei einer Zellenfläche (Längsschnitt) von rund 4 qm.

Die Diaphragmen (Asbest-Zement-Komposition) müssen von der englischen Fabrik bezogen werden, beim Transport erleiden sie 25% Bruch. Auch in den Zellen werden sie zeitweise rissig.

Die Ausbeute steigt nur wenig über 80%, der Anodenaufbruch ist dementsprechend recht groß. Die Kristallisation der Soda bereitet Schwierigkeiten. Um bessere Kristalle zu erhalten, muß Soda eingekauft und die Mutterlauge zugesetzt werden; trotzdem bereitet der Absatz aber Schwierigkeiten.

Die Anlage rentiert sich nur, weil überschüssige (also kostenlose) Kraft für ihren Betrieb zur Verfügung steht.

Auch in England wird die Hargreaves-Bird-Zelle im allgemeinen sehr abfällig beurteilt. Es ist zu bedauern, daß die Konstruktionskunst mit dem erfinderischen Geiste nicht Schritt gehalten hat, es wäre dieser Zelle ein weit größerer Erfolg beschieden gewesen.

2. Abänderungen der Hargreaves-Bird-Zelle.

a) Moore, Allen, Ridlon und Quincy haben Patente auf eine unwesentliche Abänderung der Hargreaves-Bird-Zelle erhalten, U. S. A.-Pat. Nr. 680 191, 703 289, 716 804 (I. Band, S. 241, 245 ff., 249 f.). Sie besteht darin, daß sie eine Kathode von schwammiger Konsistenz anwenden. Diese wird aus vielen Schichten feinsten Eisendrahtnetzgewebes hergestellt, bis eine dicke Schicht mit engen Kapillarräumen entsteht. Ein Abspülen der Lauge durch Dampf wird überflüssig, weil die Elektroden genug Flüssigkeit zurückhalten, daß sich keine trennenden und kontaktstörenden festen Krusten abscheiden. Die Durchlässigkeit des Diaphragmas wird so groß gewählt, daß die Lauge auf der Kathodenseite keine Krusten abscheiden kann, der Wasserstoff wird mit der alkalihaltigen Kochsalzlösung abgezogen, die von der Kathode herabfließt. In dieser Form gelangt die Zelle in der American Electrolytic Co., die gleich der Anlage in Middlewich natürliche Sole benutzt, welche kontinuierlich in die Anodenräume geleitet wird, zur Anwendung.

Ob die skizzierte Abänderung eine Verbesserung bedeutet, ist mehr denn fraglich, im verringerten Maße dürften vielmehr die Übelstände in Erscheinung treten, die dem Verfahren Hulins anhaften (I. Band, S. 62). Auch die Beseitigung des Abspülens der Kathodenlauge durch Wasserdampf dürfte keine Vereinfachung bilden, weil man entweder auf ein Arbeiten bei höherer Temperatur verzichten, oder die hohe Laugentemperatur auf komplizierterem

Wege herstellen muß und dabei Effloreszenzen auf der Kathodenseite des Diaphragmas doch nicht so sicher beseitigt. Es ist auch kaum anzunehmen, daß technische Erwägungen zur Vornahme der Abänderungen die Veranlassung gegeben haben, vielmehr dürften es solche patentrechtlicher Natur gewesen sein.

Weitere unwesentliche Abänderungen der Hargreaves-Bird-Type sind von H. K. Moore im U. S. A.-Pat. Nr. 703 289 (siehe I. Band

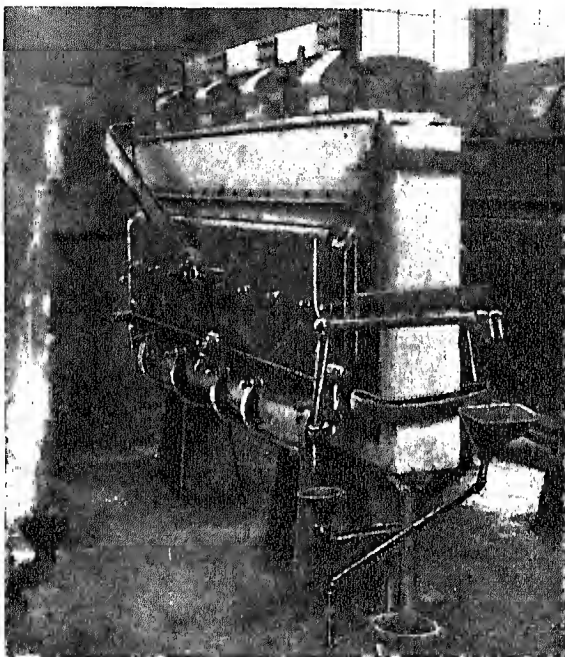


Fig. 23.

Fig. 85), von Allen und Moore im U. S. A.-Pat. Nr. 716 804 niedergelegt worden (siehe I. Band, l. c.).

Nach dem U. S. A.-Pat. Nr. 703 289 konvergieren die Diaphragmen von oben nach unten (Figur siehe I. Band). Das Kathodenprodukt fließt in die Schale und sperrt den Raum ab, in welchem sich der kathodische Wasserstoff ansammelt, es soll Krustenbildung verhindern (1).

b) Die Townsend-Zelle.

Eine eingreifendere Abänderung des Hargreaves-Bird-Verfahrens rührt von Townsend her (U. S. A.-Pat. Nr. 779 383, 779 384). Äußerlich zwar ist eine Zelle derjenigen Hargreaves-Birds noch ähnlicher (siehe Fig. 23), als neu und wesentlich tritt aber hinzu, daß die Kathodenlauge durch eine isolierende, mit Wasser nicht

mischbare, wasserunlösliche Flüssigkeit, vorzugsweise durch ein Mineralöl von den Kathodendrahtnetzen möglichst schnell nach ihrer Entstehung weggespült werden soll. Die dazu erforderliche Zirkulation des Öles, das den Kathodenraum erfüllt, sollte ursprünglich (Fig. 24) durch ein kompliziertes Rohrsystem befördert werden, doch gelang es den Apparat wesentlich zu vereinfachen (Fig. 25), als es sich zeigte, daß die aufsteigenden Wasserstoffbläschen allein schon eine hinreichend lebhafte Zirkulation des Öles hervorgerufen.

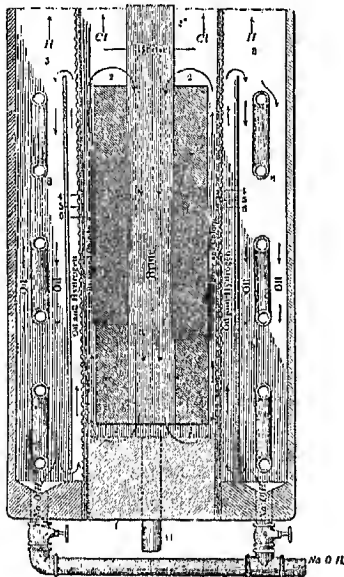


Fig. 24.

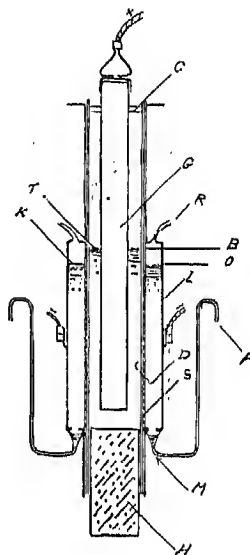


Fig. 25.

Das Verfahren wird in Niagara-Falls von der Hooker Electrochemical Co. verwertet.

Die Zelle ist fast ebenso geformt, konstruktiv aber besser durchgebildet wie die Zellen Hargreaves und Birds. Zur Zusammensetzung des taschen- oder sackförmigen Anodenraumes dient ein fester Zementkörper *H* in Form eines . Über seine offenen Seitenwände spannt man das Diaphragma *D* und preßt, von außen, perforierte Eisenblechplatten *S* als Kathoden daran. Diese Kathodenbleche sind mit kompakten Eisenblechplatten *l* verbunden, die in ihrem Unterteil ausgebaucht sind und den Kathodenraum bilden, sich weiter aufwärts aber als ebene Platten fortsetzen und dem Zellendeckel *C* nebst den vertikalen Oberteilen des Zementkörpers mit ihrem oberen Rande zur Auflage dienen (siehe Fig. 25 und 26). Um dichte Verbindungen zu erhalten, werden die Eisen-

teile, unter Zwischenlage von Gummiblatt, durch starke Stahlklammern mit Schrauben fest angeklemt, vor dem Angriff des Chlorgases werden die flachen Oberteile innen durch eine schützende Schicht geschirmt.

Durch den Deckel *C* ragen die mächtigen Anodenkohlenzuführungen, die im eigentlichen Zellenraum beiderseitig durch Graphitplatten bedeckt werden (Fig. 26). Sie tragen Bleiköpfe, welche durch Kupferbänder an die Stromschienen geschlossen werden.

Die im Detail sehr sinnreiche Konstruktion ermöglicht es, die Zellen zwecks Reinigung und Reparatur durch Abheben oder Abklappen der Eisenwände zu öffnen; doch dürfte ein völliges Abdecken der Diaphragmen immerhin einige Schwierigkeiten bieten.

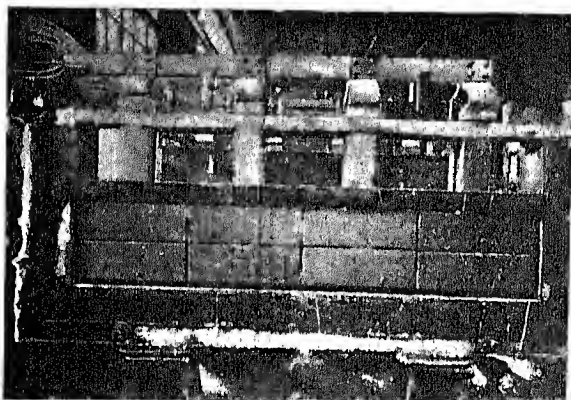


Fig. 26.

Kochsalzlösung vom spez. Gew. 1,2 wird durch ein Speiserohr an der einen Stirnseite — wie es heißt durch eine vertikale Bohrung des Zementkörpers, die mit horizontalen in den Anodenraum mündenden Kanälen versehen ist — in die Anodenkammer geführt. Sie veranlaßt bei der Elektrolyse und wird durch einen Überlauf an der gegenüberliegenden Stirnwand mit einem spez. Gew. von 1,18 in heißem, chlorgesättigtem Zustande abgezogen. Sie durchfließt die Zelle also in ziemlich schnellem Strome und muß rasch wieder auf den ursprünglichen Gehalt gebracht werden, um nach einer Filtration den Zellen wieder zugeführt zu werden. Diese ständige Nachsättigung, Filtration und Bewegung großer Flüssigkeitsmengen dürfte im Betriebe manche Unbequemlichkeit verursachen, die Leitungen und Filter, welche diesem Zwecke dienen, dürfen, in Anbetracht des Chlorgehaltes der Lösung, an keinem

Orte, an denen sie von der Flüssigkeit benetzt werden, metallische Bestandteile tragen.

Aus dem Anodenraum dringt die Lösung durch das Diaphragma hindurch in den Kathodenraum. Sie streicht dabei an den Kathoden vorbei, wird von dem Öl, das den ausgebauchten Kathodenraum füllt und das durch die aufwirbelnden Wasserstoffblasen in steter Bewegung erhalten wird, erfaßt und abgespült, sinkt zufolge ihres höheren spezifischen Gewichtes auf den Boden des Kathodenraumes, sammelt sich dort unter dem Öle in einem Sack an und fließt durch einen Knieheber *P* ab.

Die Durchflußgeschwindigkeit kann durch Heben oder Senken des Flüssigkeitsniveaus im Anodenraum innerhalb gewisser Grenzen variiert werden.

Anfangs dienten Diaphragmen aus Asbestpapier, sie erforderten eine penible Handhabung, wurden oft rissig, undurchlässig, mußten in kurzen Zeiträumen ausgewechselt werden und verursachten auf diese Art häufige Betriebsstörungen. Ihre stete Erneuerung erhöhte die Betriebsspesen in empfindlichem Grade und stellt eine glatte Fabrikation in Frage. Für die Entwicklung des Verfahrens war es daher von entscheidender Bedeutung, daß es von L. H. Baekeland, dem Direktor der Anlage, gelang, Diaphragmen herzustellen, welche größere Haltbarkeit bei guter Durchlässigkeit besitzen. Nach dieser Neuerung wurde das Verfahren erst reif für den Großbetrieb.

Die Diaphragmen Baekelands (U.S.A.-Pat. Nr. 855221, angemeldet 10. März 1906, siehe I. Band, S. 255ff.) bestehen aus einem Träger aus Asbestgewebe, auf welchem die eigentliche Diaphragmenmasse, ein Gemisch von Eisenoxyd, z. B. Venetianerrot oder Indischrot, Asbestpulver und einem Bindemittel wie (kolloidales) Eisenhydroxyd in Form einer Paste oder eines Anstriches aufgetragen wird. Man läßt den Überzug an der Luft trocknen und verstärkt ihn dann nach Bedarf durch weiteren Anstrich.

Die getrockneten Diaphragmen sind gebrauchsfertig, ihr Eisenoxyd soll dem Chlor angeblich völlig widerstehen.

Die Diaphragmen beanspruchen noch immer eine ziemlich aufmerksame Wartung, allmonatlich müssen sie gereinigt, nachgeschon und durch frischen Anstrich verstärkt werden, nach drei Monaten sind sie unverwendbar geworden und durch neue Diaphragmen zu ersetzen (die Unangreifbarkeit der Oxyde ist also nur eine relative).

Auch die Kathodenbleche werden allmonatlich erneuert.

Die Anodenplatten aus Graphit sind alle sechs Monate auszuwechseln, die Anodenzuführungen halten zwei Jahre.

Durch Absaugen des Chlors wird im Anodenraume während des Betriebes ein schwacher Minderdruck aufrechterhalten. (Diese Maßregel wird fast allgemein beobachtet, um einem Chloraustritt und der Verschlechterung der Atmosphäre im Bäderraume vorzubeugen, S. 5.) Durch Undichtigkeiten treten dabei 15 bis 20% Luft in das wenig kohlensäurehaltige (ca. 2%) Chlorgas.

Die Zellen arbeiten bei einer Badspannung von 4,6 Volt mit 1000 bis 1200 Ampères Stromdichte und liefern Stromausbeuten von 93%, die in günstigen Fällen sogar auf 97% steigen sollen. Die Kathodenlauge enthält 15 Prozent Ätznatron neben unzersetztem Chlorid, welch letzteres in gewohnter Weise beim Eindampfen abgeschieden und weiter verwendet wird. Von dem Mineralöl („Kerosene“) verdampfen geringe Mengen, die zeitweise ersetzt werden müssen.

Seit 1906 arbeitet eine Anlage nach diesem Verfahren in Niagara-Falls. Sie befand sich im Besitze der Development and Funding Co. und ist neuerdings in die Hände der Hooker Electrochemical Co. übergegangen. Sie verwendet 74 Zellen zu 2500 Ampères, von denen etwa 64 ständig in Betrieb gestellt sind. Die Zellen sind ungefähr 8 Fuß lang (ca. 2,5 m), 3 Fuß (ca. 1 m) hoch und 12 Zoll (ca. 42 cm) breit.

Es ist anzunehmen, daß die hohe Spannung und Stromdichte zur Aufrechterhaltung einer hohen Badtemperatur dient, die noch durch Einführung heißer Salzlösung (die das Bad in ziemlich raschem Strome durchfließt) unterstützt werden dürfte. Möglicherweise bietet auch die Herstellung undurchlässiger Diaphragmen Schwierigkeiten (etwa infolge Reißbildungen in der Masse) und legt die Anwendung so hoher Stromdichten zur Gewinnung konzentrierterer Laugen nahe.

Im Jahre 1910 wurde die Anlage durch Feuer zerstört, sie ist aber sofort wieder aufgebaut worden. Eine kleine Anlage ist nach diesem System neuerdings in Frankreich eingerichtet worden. In Deutschland sind Zellen zur Probe aufgestellt und durch längere Zeit in Betrieb gehalten worden, ohne daß sich die betreffenden Werke zur Einführung dieser Zelle entschlossen hätten.

Über diese Zelle hat Backeland ausführliche Mitteilungen veröffentlicht.¹

¹) Journ. Soc. Chem. Ind. 1907, Bd. 26 Nr. 13; Elektrochem. Metall-Ind. 1907; Chemiker-Zeitung 1909, S. 1125.

Die ersten Zellen waren für eine Strombelastung von 2000 Ampères bestimmt, sie wurden aber dann mit 2500 Ampères betrieben, jetzt werden vorzugsweise mindestens doppelt so große Zellen, für 4- bis 5000 Ampères Strombelastung, gebaut. Da die Zelle viel Bedienung fordert, wird der Betrieb durch Verwendung möglichst großer Einheiten erleichtert.

Ein großer Nachteil dieser Zelle liegt eben darin, daß sie viel Bedienung erfordert, eine einzelne Zelle liefert unter der Hand eines erfahrenen Praktikers Stromausbeuten von 95 bis 97 %, der durchschnittliche Wirkungsgrad einer größeren Reihe von Zellen ist aber im Fabrikbetriebe wesentlich niedriger.

Die Empfindlichkeit der vertikal angeordneten Diaphragmen bringt es mit sich, daß in längeren Zellenreihen leicht eine oder die andere Zelle schadhaft wird, und daß die Durchschnittsstromausbeute dadurch wesentlich verringert wird, bevor man auf den Schaden aufmerksam geworden ist und ihn behebt. Allerdings sind die Zellen im Detail so sorgfältig durchkonstruiert worden, daß die Diaphragmen sehr schnell ausgewechselt werden können.

Wie oben bemerkt wurde, trachtet man, die Zahl der Zellen möglichst niedrig zu halten, um ihre schwierige Bedienung zu vereinfachen, dies dürfte auch der Grund sein, daß es sich vorteilhafter stellt, die Zellen mit höheren Stromstärken und mit höheren Spannungen zu belasten (ca. 4,5 Volt); denn auf die Stromausbeute einzelner sorgfältig überwachter Zellen soll der Belastungsgrad von geringem Einfluß sein. Bei höherer Belastung ist die Wasserstoffentwicklung entsprechend größer, das Öl wird dadurch in lebhaftere Zirkulation versetzt und reißt die Ätznatrontröpfchen von den Kathoden leichter fort, indes scheint sich die günstige Wirkung der Ölfüllung des Kathodenraumes darauf zu beschränken, eine Verschiedenheit des hydrostatischen Druckes in verschiedenen Höhenzonen des Diaphragmas und infolgedessen den verschieden schnellen Durchfluß des Elektrolyten durch die einzelnen Zonen des Diaphragmas (der z. B. in der Hargreaves-Bird-Zelle vorherrscht) auszuschließen, denselben vielmehr über die ganze Diaphragmafläche gleichmäßig zu verteilen, und durchlässigere Diaphragmen verwenden zu können. In der Tat haben Laboratoriumsversuche, die ich anstellte, gezeigt, daß die Beschickung des Kathodenraumes mit Öl bei horizontaler oder nahezu horizontaler Anordnung keine Erhöhung der Ausbeute herbeiführt.

Das Baekeland-Diaphragma (vgl. I. Band, S. 255), das ausschließlich in der Townsend-Zelle Verwendung findet, soll sich im

großen und ganzen bewähren; unangenehm ist nur seine Empfindlichkeit gegen Chlorgas; sie hat eine schnelle Zerstörung des Diaphragmas an den Stellen zur Folge, an welchen das Chlor in Blasen etwa durch Flüssigkeitsströmungen an dasselbe herantritt.

Dies dürfte die Veranlassung gegeben haben, daß Townsend seine Zellen nach dem U.S.A.-Pat. Nr. 972 947 dahin abändern will, daß die Diaphragmen nicht mehr genau vertikal angeordnet werden, sondern nach oben etwas divergieren (siehe I. Band, Fig 187, S. 261; vgl. daselbst auch Moore U.S.A.-Pat. Nr. 703 289 und diesen Band S. 121).

Die Kathodenlaugen der Townsend-Zelle sollen 15 bis 20 % NaOH enthalten, mindestens aber 14 % NaOH, und nur wenig Hypochlorit usw. Baekeland legt darauf l. c. besonderen Wert und spricht sich dahin aus, daß die Verdampfung dadurch wesentlich verbilligt wird, weil die Vakuumpfannen usw. nicht angegriffen werden, indes gibt es genug andere Verfahren, die ebenfalls hypochloritarme oder sogar ganz hypochloritfreie Kathodenlaugen liefern und deren Kathodenlaugen ebensowenig die Verdampfungsapparate angreifen.

Zweifellos hat man es hier mit einem guten Diaphragmenverfahren zu tun, das dem Hargreaves-Bird-Verfahren in mancher Hinsicht überlegen ist. Die etwas höhere Stromausbeute dürfte darauf zurückzuführen sein, daß der hydrostatische Druck an allen Orten gleich ist. Die der Kathode anhaftende, alkalische Schicht dürfte etwas dünner sein, infolgedessen bleiben vielleicht geringere Alkalimengen in der Strombahn, während der Hauptanteil rascher aus dem Bereiche der Stromlinien entfernt wird.

Sehr günstig wirkt es aber auch, daß die Chloridkonzentration im Anodenraum wesentlich höher gehalten wird und daß der Anolyt schneller nachgesättigt wird als bei Hargreaves-Bird. Die Badtemperatur ist bei so hoher Stromdichte sicher (auch ohne äußere Heizung) eine hohe. Bei so hoher Betriebsspannung (4,6 Volt pro Zelle) wird ja etwa die Hälfte der elektrischen Energie in Wärme umgewandelt.

Dagegen dürfte die Hargreaves-Bird-Zelle, dank ihrer widerstandsfähigeren Diaphragmen, längere Betriebsperioden ohne Reinigung und Instandhaltung durchhalten, geringere Bedienung beanspruchen und betriebssicherer sein.

Bei vertikaler Anordnung sind Diaphragmen aus Asbest nur dann lange haltbar, wenn der Anolyt schwach alkalisch bleibt. Ist dies aber der Fall, so werden die Kohlen schneller angegriffen und das Diaphragma büßt leicht durch abgeschiedenen Kalk und Magnesia einen Teil seiner Durchlässigkeit ein.

3. Die Mc. Donald-Zelle.

Außer den genannten werden in Amerika (z. B. in mehreren Zellulosefabriken) noch verschiedene Diaphragmenverfahren verwendet, die zur Darstellung von Bleichlaugen dienen. Diese Fabriken legen meist hauptsächlich darauf Wert, über einfache und billige Zellen zu verfügen, die nur wenig Wartung beanspruchen. Auf die Erzielung hoher Alkalikonzentrationen wird meist verzichtet, ja mehrere Fabriken legen dem Kathodenprodukt gar so wenig Wert bei, daß sie es in die Flüsse ableiten, ohne auch nur zu versuchen, es (etwa zur Herstellung von Natriumhypochloritlaugen) weiter zu verwenden. Unter solchen Umständen hat die Darstellung konzentrierterer Laugen nur dann einen Zweck, wenn es gilt, an

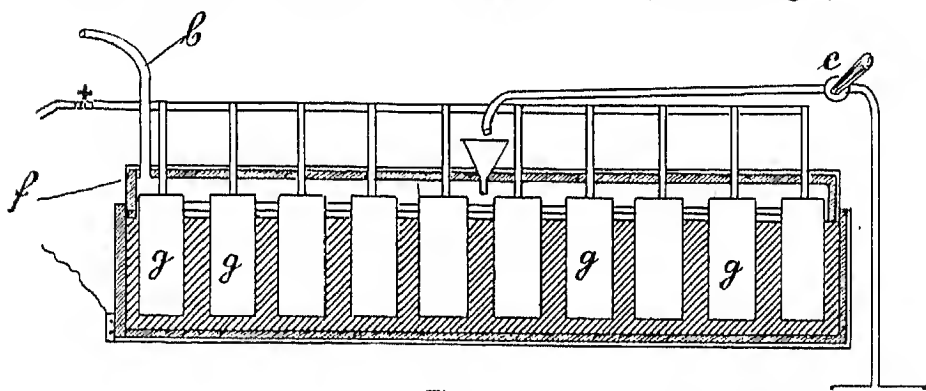


Fig. 27.

Kochsalz zu sparen. Diese Ersparnis wird aber durch höheren Anodenverbrauch und etwas geringere Chlorproduktion erkauft, so daß man an Orten, an denen das Salz sehr billig ist, meist darauf verzichtet.

Zur Darstellung von Bleichlaugen wird das Chlor über Kalkmilch geführt, die man meist in Türmen über Schamotteziegelstücke herabrieseln läßt, während man das Gas im Gegenstrome durch solche Türme aufwärts führt, oder es wird verdünntes Chlor direkt durch die Kalkhydratlösungen im Gegenstrome gesaugt. Ein Kohlensäuregehalt des Chlors ist bei Herstellung flüssiger Bleichlaugen ungefährlich.

In zwei solchen Fabriken genießt die Zelle Mc. Donalds eine gewisse Beliebtheit wegen ihrer einfachen Konstruktion und Wartung. Sie weist in der allgemeinen Anordnung keine Neuerungen auf, sie ist aber im Detail sauber und nett konstruiert (U.S.A.-Pat. Nr. 697157 von 1902, I. Band, S. 241 ff.).

Die Zelle kommt vorzugsweise in kleineren Einheiten zur Ausführung, sie besteht aus einem gußeisernen Trog von bloß 30 cm Höhe und Breite bei ca. 160 cm (5 Fuß 2 Zoll) Länge und wird durch zwei Längswände *a* aus durchbrochenem Eisenblech in drei Abteilungen geteilt (Fig. 28). Die Scheidewände dienen als Kathoden und werden an ihrer Innenseite durch eine Lage Asbesttuch, dann mit Asbestpapier bedeckt. Durch wenig Natriumsilikat verbunden, bilden diese Blätter die Diaphragmenfilter. Die mittlere Kammer dient zur Aufnahme der Anoden *g* (Fig. 28), ihre freiliegenden Eisenwände werden durch eine Zementschicht bedeckt und geschützt, welche gleichzeitig auch die Diaphragmen an ihrem Rande festhält. Damit die lichte Länge des Anodenraumes durch diesen Zementbelag nicht verkleinert wird, sind die eisernen Stirnwände des Troges zur Aufnahme des Zements entsprechend ausgebaucht (letzteres ist aus der Figur nicht ersichtlich).

Die Scheidewände dienen nebst den Mittelteilen der Stirnwände dem Zellen- deckel zur Auflage, dazu sind ihre oberen Kanten entsprechend ausgebogen. Durch den Deckel werden

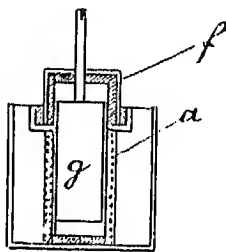


Fig. 28.

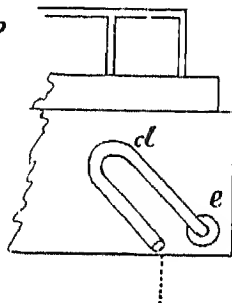


Fig. 29.

die Zuführungen der Anoden, der Chlorabzug und die Speiseleitung geführt. Der Deckel ist aus Gußeisen, seine Innenseite wird durch Asphalt oder Zement geschützt. Der Kathodenraum wird, wie bei Hargreaves und Bird, durch den Anolyten gespeist, welcher durch das Diaphragma tritt. Die Kathodenräume bleiben aber hier nicht leer, sondern sie werden bis zu bestimmter Höhe (die durch Drehung des knieförmigen Abflußrohres *d*, Fig. 29, geregelt werden kann) mit Lauge gefüllt. Wahrscheinlich füllt man die Kathodenräume zu Beginn der Elektrolyse nahezu voll und läßt das Niveau im Kathodenraum in dem Maße sinken, in welchem die Durchlässigkeit des Diaphragmas abnimmt.

Als Anoden dienen Graphit-Prismen von 30 cm Länge bei 10:10 cm Querschnitt. An ihrem unteren Ende spitzen sich dieselben im Gebrauche zu. Nach einiger Zeit kehrt man sie deshalb um und verwendet sie mit nach oben gerichtetem, zugespitztem

Ende bis nahezu zum völligen Aufbrauch (Fig. 30) weiter. Auf diese Art soll man die Graphitanoden 9 bis 12 Monate in Gebrauch halten können. Dieser Anodenaufbrauch ist ein ziemlich schneller. Es spricht dies dafür, daß die Ausbeuten keine hohen sind.

Der Elektrolyt wird bei einer Badtemperatur von 85 bis 90° durchgeführt. Es soll möglich sein, das Ätznatron bis auf eine Konzentration von 18% zu treiben, während der Kochsalzgehalt der Lösung auf 3 bis 6% sinkt. Mit welcher Stromausbeute das gelingt, wird freilich nicht bekannt gegeben.

Die Zellen nehmen 420 Ampères bei 4,5 Volt Badspannung auf, 460 Ampères treten bei dieser Spannung durch 1 qm Diaphragmenfläche.

50 solcher Zellen dienen seit Frühjahr 1902 in der Clarion Paper mill in Johnsbury (Pa.) zur Herstellung von flüssigem

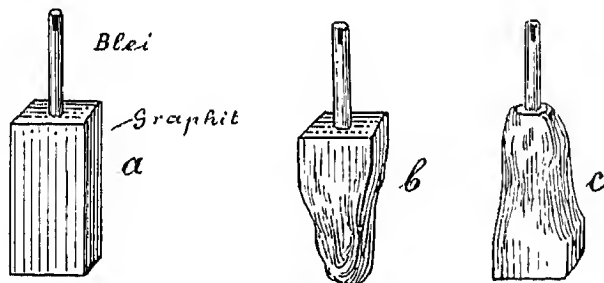


Fig. 30.

Chlorkalk. Nach Angaben der Literatur sollen 10,5 Pfund Chlor pro HP.-Tag erzeugt werden, die Chlorproduktion der Anlage soll 1400 Pfund pro Tag betragen. Diese Zahlen stammen aber sicher nicht aus der Technik; sie drücken nur die, bei 100% Stromausbeute mögliche Produktion aus (bei 4,5 Volt Spannung), die wirkliche Produktion ist ganz wesentlich geringer.

Auch die Standard and Colorado City Chlorination works in Colorado sollen die Mc. Donald-Zelle zur Darstellung von Chlor für die Behandlung von 700 t Stoff pro Tag gewählt haben. Die Anlage wird etwa 500 Zellen umfassen.

Die wenig originelle Zelle bietet gediegene konstruktive Arbeit. In elektrochemischer Hinsicht dürfte sie etwa die Mitte zwischen den Zellen Griesheims und Hargreaves-Bird halten. Daß sie mit so hoher Betriebsspannung benutzt wird, ist nicht wesentlich,

man kann sie gewiß auch mit niedrigerer Spannung arbeiten lassen, nur wird die Anlage bei gleicher Produktion dann entsprechend größer, die Badtemperatur und Ausbeute etwas niedriger, der Anodenangriff für gleiche Produktion etwas vermehrt.

Fig. 31 bringt die Innenansicht eines Bäderraumes.

Neuerdings ist die Zelle in einer Anlage in Mount Morgan (Queensland), der ersten elektrolytischen Chlorfabrik Australiens, wieder ausgeführt worden. Diese Anlage ist kürzlich genauer be-

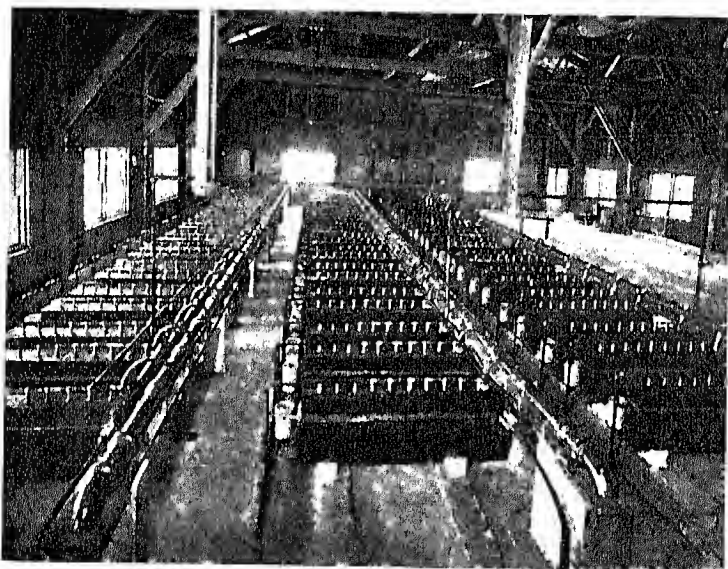


Fig. 31.

schrieben worden, und die dabei bekannt gewordenen Daten ermöglichen es, das Arbeiten dieser Zelle genauer beurteilen zu können.

Die Zellen, 20 an der Zahl, haben eine Ampère-Kapazität von 350 Ampères, sie werden alle in Serien geschaltet und verbrauchen eine Gesamtspannung von 88 Volt, die im Laufe von sechs Monaten auf 98 Volt steigt.

Die Konstruktion der Zellen entspricht obiger Beschreibung, welche nur durch folgende Angaben zu ergänzen ist:

Die Diaphragmenwände bestehen aus Asbestpappe, die an der Innenseite einen 2,5 cm dicken Zementanstrich trägt. Dadurch nähert sich der Zellentyp dem der Griesheim-Zelle mit dem Unterschied, daß das Flüssigkeitsniveau im Anodenraum höher gehalten

wird als im Kathodenraum, so daß doch etwas von dem Anolyten durch das Diaphragma in den Kathodenraum gelangt. Der Flüssigkeitsstand im Anodenraum kann jederzeit in zylindrischen Tontöpfen kontrolliert werden, die mit dem Innenraum der Zelle in Kommunikation stehen (auf der Fig. 31 ersichtlich). Die Anodenzellen werden mit Salzlösung gespeist, die mittels Soda, Ätznatron und Chlorbarium vorgereinigt wird und Filter passiert, ehe sie in die Zelle gelangt. Bei der Verwendung ungereinigter Salzlösung würden sich die Diaphragmenporen zu schnell verstopfen und die Spannung würde zu schnell steigen. Die verarmte Anodenlösung wird nachgesättigt.

Die Anoden aus Acheson-Graphit, deren Form in Fig. 30 abgebildet ist, halten nur sechs Monate, die Legierung, welche, wie dort gezeichnet, zur Aufnahme der Stromzuführung in den Anodenkopf eingegossen ist, besteht aus 80% Blei und 20% Antimon. Die Bäderdeckel werden aus Ton hergestellt und mit heißem Pech abgedichtet.

Die Kathodenlauge wird mit Hilfe drehbarer Knieheber periodisch (einmal im Tage) abgelassen; sie enthält ca. 8% NaOH.

Die Stromausbeute beträgt 63,7%.

Die Arbeitsweise der Zelle entspricht also etwa derjenigen der Griesheim-Zelle, nur daß man in den Griesheim-Elektron-Werken bei niedrigerer Ätzalkali-Konzentration (ca. 4%) Halt macht und daher 80% Stromausbeute erzielt, während man hier weiter elektrolysiert, wobei die Stromausbeute nach S. 2, Tab. 2 des I. Bandes rasch fällt. Die zu langsame Gegenströmung des Anolyten verbessert die erzielbaren Resultate nur wenig.

Der große Anodenverschleiß findet in der niederen Stromausbeute seine Erklärung.

Die Alkali-Konzentration der Kathodenlauge wird nur auf Kosten der Energie und der Anoden hinaufgetrieben, man erzielt allerdings gleichzeitig eine Ersparnis an Heizmaterial beim Eindampfen der Lauge oder an Kochsalz, wenn man das Salz aus der Lauge nicht zurückgewinnt (letztere etwa in den Fluß ablaufen läßt), doch ist der Gewinn bei halbwegs normalen Preisen an Kraft, Kohle und Salz gewiß weitaus kleiner als der entstehende Schaden (es wird angegeben, daß pro 1 kg erzeugten Chlorgases 3 kg Salz verbraucht werden) und es kann kaum bezweifelt werden, daß die Zelle, deren Leistung bei sachgemäßer Betriebsführung etwa derjenigen der älteren Griesheim-Zellen (mit Kohlenelektroden)

gleichkommen würde, bei der hier befolgten Arbeitsweise weit tiefer zu stellen ist.

Zur Bedienung der Anlage sind zwei Mann bei Tag und einer bei Nacht erforderlichlich.

4. Die Finlay-Zelle.

Die Finlay-Zelle, welche neuerdings in England Verwendung finden soll, ohne vorläufig noch größere Verbreitung aufweisen zu können, weicht in ihrer Ausführung recht erheblich von dem Inhalte des D.R.P. Nr. 216265 (I. Band, S. 129) und des Brit.Pat. Nr. 1716 von 1906 (I. Band, S. 189) ab; sie lehnt sich dabei einer Konstruktion an, welche Dr. Carl Kellner schon im Jahre 1891 getroffen hat (Brit. Pat. Nr. 5547 von 1891, I. Band, S. 154) und die als Filterpressen-Konstruktion bezeichnet werden kann. Dr. Kellner setzte auf diese Konstruktion große Hoffnung; ein technischer Erfolg blieb ihm diesmal aber versagt: filterpressenartige Zellen haben sich für Choridelektrolyse bisher nicht einführen können. Finlay nahm diese Konstruktion neuerdings wieder auf, führte aber dabei die Neuerung ein, Anode und Kathode

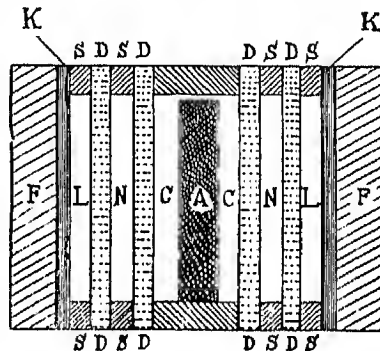


Fig. 32.

durch ein Doppel-Diaphragma voneinander zu trennen, die Speiselösung fließt in den Mittelraum (zwischen beide Diaphragmenblätter) ein und dringt nach beiden Seiten in die Elektrodenräume.

Die Figuren 32 und 33 zeigen das Schema der Anordnung¹ und zwar zeigt die Fig. 32 schematisch den Querschnitt einer einzelnen Zelle. In dieser Figur bedeutet *D* die Diaphragmen, *S* die Rahmen, aus welchen die Zelle filterpressenartig zusammengesetzt ist. Die Anode ist mit *A*, die Kathoden sind mit *K* und der Mittelraum, in welchen die Speiselösung zufließt, ist mit *N* bezeichnet. Aus diesem Mittelraum fließt die Speiselösung sowohl durch das Anodendiaphragma nach dem Anodenraum *C*, als auch durch das Kathodendiaphragma nach dem Kathodenraum *L*. Aus dem Kathodenraum fließt die gebildete Natronlauge kontinuierlich ab und zwar stets in etwas größerer Menge als die Salzlösung aus

¹) Vgl. auch Fig. 92, Seite 129 des ersten Teiles.

dem Anodenraum. Diese aus dem Anodenraum ausfließende Salzlösung enthält freies Chlor und ist weniger konzentriert als die Speiselösung (infolge des Wegwanderns von Natriumionen und des Entweichens von Chlorgas); man kann sie nachsättigen und wieder als Speiselösung verwenden.

In Fig. 33 ist ein kompletter, aus einer Anzahl von Zellen zusammengesetzter Apparat dargestellt und zwar bedeutet *H* das Reservoir für Speiselösung, aus welchem ständig Kochsalzlösung in den Elektrolyseur zufließt. *O* und *B* sind die beiden Gasabscheider für Chlor und Wasserstoff. Alle Zellen im Apparat

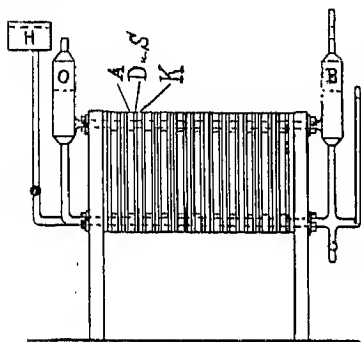


Fig. 33.

sind parallel geschaltet und zwar entfallen pro Kathode (einseitig gerechnet) etwa 50 Ampères.

Als Anodendiaphragma dient Asbestgewebe (oder Pappe) mit einer Schicht unlöslichen Pulvers, als Kathodendiaphragma soll Leinwand verwendbar sein.

Die Anoden bestehen aus künstlichem Graphit, die Stromdichte beträgt — die Elektrolyse wird bei 30 bis 35° durchgeführt — 200 Am-

pères pro qm, die Anodenstromdichte ist etwa gleich der Kathodenstromdichte und unterscheidet sich nur wenig von der Stromdichte im Diaphragma. Die Spannung soll sehr niedrig sein, bei der genannten Stromdichte etwa 3 Volt, bei der doppelten Stromdichte angeblich etwa 3,5 Volt (?). Die Stromausbeute wird sehr hoch, etwa 98% angegeben, die gewonnene Lauge enthält 8% NaOH neben viel unzersetzt Salz, die Speiselösung wird mit einem Gehalt von 290 g NaCl im Liter automatisch in die Zelle geführt.

Trotz der geringen Stromdichte ist der Raumbedarf der Zelle, dank der filterpressenartigen Anordnung, ein geringer; eine 2000 Ampères-Zelle soll 5 Fuß (1,52 m) lang sein und einen Querschnitt von 2,5 × 2,2 Fuß (0,80 × 0,63 m) besitzen. Ein Elektrolyseur für 1000 Amp. besitzt den gleichen Querschnitt, er ist aber nur 3 Fuß (0,91 m) lang, weil er aus einer geringeren Anzahl gleich großer parallel geschalteter Einzelzellen besteht.

Als Dichtungsmaterial zwischen den Elektrodenrahmen usw. dient mit Wachs getränkte Asbestpappe, die sich bei der geringen Arbeitstemperatur von 30° gut bewähren soll. Die Elektroden-

rahmen selbst sollen aus Teakholz bestehen. Sie werden mittels langer Eisenbolzen fest zwischen die zwei Endblöcke gepreßt, die gleichfalls aus Holz bestehen. Die Anoden sind im Trog mit Blei befestigt und alle Metallteile sind mit Zement sehr sorgfältig bedeckt (bei Hargreaves-Bird hat sich dies nicht bewährt). Man darf darauf gespannt sein, zu erfahren, ob sich diese überaus günstigen Resultate bewahrheiten und ob sich die Zelle, deren Beschreibung mannigfaltige Bedenken weckt, im Dauerbetriebe bewährt, ob das Doppeldiaphragma ohne allzuviel Bedienung gut wirkt usw.

5. Sonstige Zellenkonstruktionen.

Da und dort werden in kleinen Anlagen noch andere Typen von Zellen mit vertikaler Anordnung verwendet, die nichts Bemerkenswerthes oder gar Nachahmungswürdiges aufweisen. So benützt die Roberts-Chemical Co. recht minderwertige Zellen (E. Pat. Nr. 20111 (1892), Nr. 13358 (1894), rechteckige niedere Tröge aus Eisenblech, die, wie bei Mc. Donald aus zwei Diaphragmenwänden in drei Kammern geteilt werden, deren mittlere als Anodenkammern dienen. Die Diaphragmen bestehen aus einer Masse von Wasserglas mit etwas Ätznatron und Graphitpulver, sie wird in Asbestpapier eingeschlossen. Die Zelle liefert ca. 6proz. Ätznatronlösungen mit einer durchschnittlichen Stromausbeute von 73 %, die Spannung steigt während der Elektrolyse an, weil sich Übergangswiderstände im Diaphragma bilden, im Mittel hält sie sich über 5 Volt bei 300 Ampères Stromdichte!

Die nähere Besprechung so minderwertiger Zellen kann füglich unterbleiben.

Verfahren und Apparate mit horizontaler Anordnung.

IIa.

Zellen mit horizontalen Diaphragmen, welche den Anodenraum völlig abschließen, und mit Kathoden, die unter dem Diaphragma den Anoden parallel angeordnet sind.

Vor- und Nachteile der Verwendung stehender und liegender Diaphragmen.

Die bisher beschriebenen Zellen waren alle mit stehenden Diaphragmen ausgerüstet. Für eine solche Anordnung sprechen Gründe konstruktiver und allgemeiner Natur: Zellen mit vertikalen Diaphragmen erfordern zu ihrer Aufstellung eine viel geringere Bodenfläche als solche mit horizontaler Anordnung, sie lassen sich konstruktiv leicht so durchbilden, daß ihre einzelnen Teile bei Reparaturen usw. von außen zugänglich bleiben.

Sprechen aber Momente konstruktiver und praktischer Natur für die vertikale Anordnung, so besitzt die horizontale Anordnung doch ungleich wesentlichere, prinzipielle Vorzüge, die freilich bisher noch kaum genügend hervorgehoben worden sind.

Einer dieser Vorzüge besteht darin, daß horizontal angeordnete Diaphragmen beiderseitig von alkalischer Lösung gespült werden, während dies bei vertikaler Anordnung nur dann der Fall ist, wenn der Anolyt alkalisch reagiert, d. h. wenn die Ausbeute mittelmäßig ist. Arbeitet man im letzteren Falle mit Kohleanoden, so unterliegen sie einem starken Verschleiß und liefern kohlenensäurehaltiges Chlor, das die Chlorkalkfabrikation erschwert. Nur im schwachsauren Anolyten sind hohe Stromausbeuten und eine lange Lebensdauer der Anodenkohlen zu erzielen.

Nun sind alle Diaphragmenmateriale, die man heute verwendet, gegen Alkali beständig, gegen Säuren aber unbeständig. Man muß deshalb, bei vertikaler Anordnung, entweder auf gute Stromaus-

beuten und lange Lebensdauer der Anoden verzichten oder aber sich darauf gefaßt machen, daß die Diaphragmen einer schnellen Zerstörung unterworfen sind und muß dann ihre häufigere Erneuerung, die mit Betriebsstörungen, Fabrikationsverlusten und Reparaturkosten verbunden sind, in Kauf nehmen.

Bei horizontaler Anordnung hingegen lassen sich konzentriertere Laugen mit höheren Stromausbeuten und geringerem Anodenkohlenverbrauch gewinnen, ohne daß die Lebensdauer der Diaphragmen eingeschränkt wird.

Es wurde bereits ausgeführt, daß man die Bewegung der OH' -Ionen durch eine mäßige Gegenbewegung des Elektrolyten hemmen kann. Bei Erzielung höherer Alkalikonzentrationen ist dies aber nur möglich, wenn die nachrückende Lösung die alkalische Schicht ohne Vermengung vor sich herschiebt. In weiten Flüssigkeitsräumen ist dies praktisch durchführbar, in den Diaphragmen aber nicht. Vielmehr bleiben in den Kapillarräumen des Diaphragmas die, den Kapillarwänden unmittelbar anliegenden Schichten fast unbewegt und nur die Flüssigkeit, die etwas weiter von den Wänden der Kapillaren entfernt ist, wird bewegt. Im Diaphragma ist deshalb der Querschnitt der stromdurchflossenen Bahnen größer, als derjenige der strömenden Flüssigkeitsfäden. Infolgedessen wird die Bewegung der OH' -Ionen zur Anode nur unvollständig gehemmt und es ist kaum zu verhindern, daß solche durch das Diaphragma treten; denn die Ionen, die sich in denjenigen unbewegten Schichten befinden, die den Kapillarwänden unmittelbar anliegen, folgen ungehindert der elektrischen Überführung in den Anodenraum.

Während nun die Hydroxylionen von der Flüssigkeitsströmung im Anolyten erfaßt und im Anolyten verteilt werden, sobald sie durch vertikale Diaphragmen treten, kann sich bei horizontaler Anordnung Alkali, welches durch das Diaphragma dringt, auf demselben ausbreiten; denn bei dieser Anordnung ist es leicht, lebhaftere Flüssigkeitsbewegungen in unmittelbarer Nähe des Diaphragmas auszuschließen. Während also bei vertikaler Anordnung die Gesamtmenge des durch das Diaphragma tretenden Alkalis ungehindert zur Anode dringt, die Anodenkohlen angreifen kann usw., ist es bei horizontaler Anordnung möglich, die durch das Diaphragma tretenden OH' -Ionen in ihrer Weiterbewegung nach der Anode zu behindern; dies ist aber für das Resultat der Elektrolyse, die Lebensdauer der Kohlen usw. natürlich von ganz einsehneider Bedeutung.

Einen dritten, wenn auch nicht so wesentlichen Vorteil horizontaler Anordnung bildet das Moment, daß der hydrostatische Druck der Flüssigkeitssäule an allen Punkten derselbe ist, während er bei vertikalen Diaphragmen oben kleiner als unten ist. Da nun der hydrostatische Druck meist dazu dient, die Lösung durch das Diaphragma zu treiben und die Geschwindigkeit ihres Durchtritts zu regeln, wird letztere, bei vertikaler Anordnung, oben eine kleinere als unten sein, wenn die Durchlässigkeit der Diaphragmen oben und unten gleich ist. Oben werden deshalb konzentriertere Laugen gebildet als unten, die Stromausbeute ist oben eine geringere als unten. Im Ganzen ist sie daher geringer, als sie bei allerorts gleichmäßigem Durchlaufe bei derselben Durchschnittskonzentration sein würde, während man, bei horizontaler Anordnung, überall Gleichmäßigkeit vorfindet. Hargreaves und Bird haben wohl vorgeschlagen (cf. D.R.P. Nr. 76047), diesen Mangel vertikaler Diaphragmen dadurch zu beheben, daß sie die Dicke des Diaphragmas von oben nach unten zunehmen lassen, aber es dürfte nicht leicht fallen, Diaphragmen herzustellen, welche diese Anforderungen erfüllen.

Daß die Wahl horizontaler Anordnung bei der Elektrolyse von Chloralkalien mit Diaphragmen, trotz der enormen prinzipiellen Vorteile, die sie bringt, zu den Seltenheiten gehört, daß gar Hargreaves und Bird ihre erste horizontale Anordnung wieder verlassen haben, um vertikale Diaphragmen zu verwenden, dürfte seinen Grund teilweise darin haben, daß die richtige und übersichtliche Konstruktion der Bäder eine schwere ist, hauptsächlich dürfte aber wohl der Grund auch daran liegen, daß man sich über die, für die gute Arbeitsweise maßgebenden Faktoren nicht immer völlig klar war und die Anordnung nicht völlig zweckentsprechend zu gestalten wußte, so daß lange Zeit hindurch Zellen mit horizontaler Anordnung nicht besser, teilweise sogar schlechter arbeiteten als solche mit vertikaler Anordnung.

1. Verfahren Le Sueur.

Etwa zur selben Zeit, da man in Griesheim Versuche mit vertikalen Zementdiaphragmen ausführte, wurden in England Zellen mit horizontaler Anordnung nach dem Brit. Pat. Nr. 5983 (1891) Le Sueur (entspr. D.R.P. Nr. 60755) in einer Versuchsanlage erprobt. Die Anlage wurde von Cross und Bevan besucht und im Journ. Chem. Soc. 1892 S. 963 beschrieben. Dieselbe Zelle

wurde des ferneren in der Waite-Fabrik in Newton (Mass.) versuchsweise, dann seit 1892 in Rumford Falls in industriellem Maßstabe angewendet. Vor einigen Jahren wurde die Anlage nach Berlin Falls verlegt, wo sie auf den Werken der Burgess Sulphite Fibre Co. mit ca. 700 HP. arbeitet.

Die ursprüngliche Zellenform ist in dem zitierten D. R. P. Nr. 60755 dargestellt. Nach Cross und Bevans Beschreibung (l. c.) bestand der Apparat aus einem äußeren Behälter mit geneigtem Boden, auf dem die Kathode ruhte, diese war aus einem Eisenringe gebildet, welcher mit mehreren Schichten Eisendrahtnetz ausgefüllt wurde und an dessen oberem Rande mehrere kleine Löcher ausgespart wurden, um den Wasserstoff entweichen zu lassen, die Neigung des Bodens sollte das Entweichen erleichtern.

Auf der Kathode ruhte ein Diaphragma aus einem Bogen gewöhnlichen Pergamentpapiers und einem doppelten Bogen Asbestpapiers, der mit koaguliertem Blotalbumin zusammengeklebt war (Brit. Pat. Nr. 11519 [1891]). Nach dem Einbringen des Diaphragmas wurde das innere, glockenförmige Tongefäß aufgesetzt; durch sein Gewicht bewirkte es am Rande eine wasserdichte Abdichtung. Die Glocke trug eine Kohleanode, welche aus Stücken von Retortenkohle bestand, die in einer Bleimasse eingelagert waren.

In jeden Trog kamen 6 bis 12 solcher Zellen zu liegen.

Waren die Zellen zusammengesetzt, so wurden sie soweit mit gesättigter Salzlösung gefüllt, daß diese innen bis nahe an die Kante des Überlaufes, außen etwa einen halben Zoll tiefer reichte, (dadurch sollte ein Eindringen von Kathodenlauge in die Anodenglocke erschwert werden), und die Elektrolyse konnte beginnen.

Die Elektrolyse wurde so lange fortgesetzt, bis die Ätznatronlösung in der Kathodenzelle eine Konzentration von 10% erlangt hatte, dann wurde die Lösung abgelassen und durch frische Salzlösung ersetzt.

Die Diaphragmen besaßen nur eine Lebensdauer von zwei Tagen. Nach diesem Zeitraum mußte man die Anodenglocken heben, um die Diaphragmen auszuwechseln. Um diesen empfindlichen Fehler zu beseitigen, wurden andere Diaphragmenstoffe erprobt, bis man in der Asbestpappe ein Material fand, das ca. 6 bis 8 Wochen der Einwirkung stand hielt.

Die Bleiköpfe der Kohleanoden übernahmen die Stromzuführung und ließen das entwickelte Chlorgas durch einen Kanal entweichen. Im Maße, in welchem sich die Anoden abnutzten, wurden sie mittels einer Schraube der Kathode wieder genähert. Nach 6 bis

8 Wochen mußten die Anoden ganz erneuert werden. Um besseres Chlorgas zu gewinnen und den Anodenzerfall zu verzögern, wurde die zufließende Salzlösung später mit Salzsäure schwach angesäuert (vgl. 1. Band, S. 155, Brit. Pat. Nr. 15050 [1891]).

Die Elektrolyseure wurden später umkonstruiert und gelangten in neuerer, durch Fig. 34 versinnlichter Form in Rumford Falls in Amerika mit ca. 1000 HP. zur Anwendung. Die Glocken sind nun bedeutend größer, sie erreichen eine Länge von 2,34 m bei 127 cm Breite und 28 cm Höhe. Die Eisenwanne ist 152,5 cm breit, 274,5 cm lang und 45,8 cm hoch und besteht aus 6 mm starkem Kesselblech. Die Anodenglocken werden aus Ziegelsteinen, Portlandzement, Sand und Schiefer zusammengesetzt. An den Schmalseiten ruhen sie auf dem Boden der Wanne auf. In der Mitte läuft ein Querbalken und stützt die Eisenrippen, auf welchen die

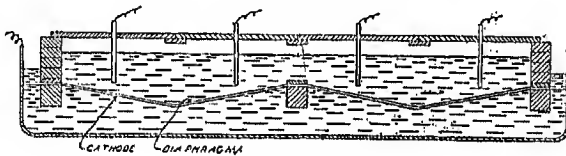


Fig. 34.

Kathoden ruhen. Das Diaphragma aus geneigtem Asbestpapier wird durch einen Fichtenholzrahmen (?) an den Glockenrand gepreßt, der nur mit verdünnten Laugen in Berührung kommt, die Anoden bestehen aus dünn gewalztem Platin-Iridiumblech und bilden dünne Streifen, deren Zuleitungen aus Platindraht in Glasröhren eingeschmolzen werden, die durch den Deckel führen. Der Deckel wird aus einzelnen Schieferplatten zusammengesetzt, die auf Querleisten von Schiefer aufliegen. Alle Dichtungen werden durch Verschmieren mit Zement hergestellt. Die Ausbeute erreicht in diesem Apparat ca. 85% bei einer Laugenkonzentration von 6 bis 8% Ätznatron.

Der Apparat nimmt bei der Spannung 6,5 Volt 1000 Ampères auf, so daß die Stromdichte mehr als 300 Ampères beträgt. Die Anwendung so hoher Badspannungen empfiehlt sich in dieser Anlage wegen des dort äußerst geringen Kraftpreises (33,6 \mathcal{M} pro HP.-Jahr), trotzdem muß die Stromdichte eine niedere genannt werden.

In die Anodenglocken diffundieren noch immer merkliche Mengen NaOH und diese würden reichliche Sauerstoffabscheidung herbeiführen, würde man nicht wieder salzsaure Lösungen der Anode zuführen. Das überschüssige Salz der abfließenden Laugen

wird in üblicher Weise beim Eindampfen entfernt und der Elektrolyse wieder zugeführt, das erhaltene Alkali ist etwas chlorathältig. Nach den Zahlen, die Parson aus dem Betriebe anführt, berechnet sich ein Aufwand von nur ca. 8 g Platin pro 100 Ampères. Selbst bei der hohen Betriebsspannung von 6,5 Volt erscheint diese Zahl etwas niedrig gegriffen zu sein.

Dieses Verfahren, das in Rumford Falls unter sehr günstigen Bedingungen mit Nutzen arbeitete, steht, was Stromausbeute und Energieausnutzung betrifft, hinter neueren Konstruktionen zurück. Allerdings sind die Bedingungen, unter denen es noch verwendet wird, so exzeptionell gute, daß es mit anderen Verfahren noch konkurrieren kann. In der Burgess Sulphite-Fibre Co. in Berlin Falls N. H., wohin die Anlage verlegt wurde, dient nämlich das Le Sueur-Verfahren lediglich zur Herstellung von flüssigem Chlorkalk, das Kochsalz ist äußerst billig, die Kathodenlaugen finden gar keine Verwendung und werden in den Fluß geleitet. Es ist klar, daß unter solchen Bedingungen fast jedes Verfahren zum Ziele führen würde, da die Schwierigkeit erst dann beginnt, wenn man die Gewinnung konzentrierterer Kathodenlaugen unter möglichst guter Kraft- und Materialausnützung anstrebt. Auf richtigen Grundsätzen fußend, ist das Verfahren aber konstruktiv noch mangelhaft durchgebildet. Immerhin soll es in der Burgess Sulphite Co. zur täglichen Bleiche von 225 t Zellulose dienen und, wenn man von der mittelmäßigen Ausbeute absieht, recht zufriedenstellend arbeiten.

2. Zelle Carmichaels.

Auf dem betretenen Wege lassen sich aber doch noch viel günstigere Resultate erzielen. Schon das Verfahren Carmichaels bedeutete einen Fortschritt nach dieser Richtung.

Die Bauart und die Betriebsweise der Zellen Carmichaels ist im D.R.P. Nr. 87676 (von 1894, siehe 1. Band, S. 69—78) und in den U.S.A.-Pat. Nr. 518710, 637851 so genau beschrieben, daß ein Hinweis an dieser Stelle genügt.

Beim Betrieb wird es zielbewußt angestrebt, die Elektrolyse derart zu führen, daß das Alkali durch Schichtung vom Anolyten getrennt bleibt. Die Anodenumgebung wird während der Elektrolyse spezifisch leichter und sättigt sich mit Chlor; die Kathodenumgebung wird spezifisch schwerer und enthält Alkali. Ein Teil des Alkalis gelangt durch Diffusion und durch Elektrodifusion in die Glocke und breitet sich dort vermöge seines höheren spez-

fischen Gewichtes über dem Diaphragma aus. Zwischen der Anodenschicht und der alkalihaltigen Schicht bleibt eine neutrale Zone. Durch Kühlung des Kathodenraumes kann die Schichtung noch erleichtert werden. Die Anordnung eines Rohres im tiefsten Teil des Glockenraumes, welcher Anoden- und Kathodenraum verbindet, bezweckt, gerade die schwersten, alkalihältigsten Schichten immer wieder in den Kathodenraum überzuführen.

Das Verfahren Carmichaels wird in einer amerikanischen Anlage ausgeübt. Über seine Ausführungsform im großen verdanke ich Herrn Prof. F. Haber, der die Anlage 1902 besuchte, folgende Mitteilungen:

„Die Cumberland Mills in Berlin N. H., eine der größten Papierfabriken der Vereinigten Staaten, arbeiteten 1902 nach dem Verfahren Carmichaels, indem sie Steinsalz in Ätznatron und Chlor zersetzten und letzteres mit Kalkmilch absorbierten. Beide Produkte wurden in einer eigenen Natronzellulosefabrikation verwendet. Das Steinsalz wurde aufgelöst und mit so viel Soda versetzt, als zur Fällung der Erdalkalien erforderlich war. Eine Abscheidung von Sulfat mit Chlorbarium wurde nicht vorgenommen, sondern es blieb 1% des Natrons als Sulfat in der Lösung. Diese Lösung wurde mit einer Temperatur von 80° C dem Anodenraum zugeführt. Sie floß durch den Anodenraum, dann durch den Kathodenraum und gelangte von dort mit einem Normalgehalt von 100 g NaOH im Liter, der indessen gelegentlich bis auf 164 g sich erhöhte, in Verdampfapparate, welche sie auf 600 g NaOH pro Liter konzentrierten. Das bei diesem Gehalte ausgefallene Kochsalz wurde abgeschleudert, das abgeschleuderte wieder aufgelöst, mit Salzsäure neutralisiert und diese Lauge nach Sättigung mit neuem Steinsalz wieder verwendet. Das Chlor wurde durch drei mit Kalkmilch berieselte Türme geführt, die mit Ziegeln ausgesetzt waren und nach dem Gegenstromprinzip arbeiteten. Hinter den Türmen war ein Ventilator angeordnet, der die Bewegung der Gase durch die Türme veranlaßte. Das in die Türme eintretende Gas enthielt 19% Chlor und 81% Luft, welche durch Undichtigkeiten hinzutraten. Die Zellen waren in 12 Reihen angeordnet, von denen jede 32 Zellen enthielt. Die Spannung pro Zellreihe betrug 152 bis 160 Volt. Die Stromstärke betrug 450 bis 500 Ampères pro Zelle.

Die Anlage, die stets am Sonntag stillgestellt wurde, lieferte eine regelmäßige Stromausbeute von 80 bis 85%. Nach der sonntäglichen Ruhepause war die Stromausbeute am Montag nur etwa

75 %. Auch wenn die Ätznatronkonzentration hoch getrieben wurde, ging sie unter den normalen Betrag herunter. Bei 164 g Ätznatron im Liter konnten noch 79 % Ausbeute erreicht werden. Das tägliche Ausbringen an Chlor betrug 3,71 metrische Tonnen, entsprechend 10,6 metrischen Tonnen Chlorkalk von 35 %. Es entspricht dies, bei einer Stromstärke von 450 Ampères und einer Stromausbeute von 80 % einem durchschnittlichen Stillliegen von 8 % der Zellen. In der Tat waren oft ein oder zwei Zellen der Reihe für Reinigungszwecke außer Betrieb. Die erzeugte Chlorkalklösung gelangte mit einem Gehalt zur weiteren Verwendung, welcher 50 g 35 %igen Chlorkalks in 1 Liter entsprach.

Was die Zellen selbst anlangt, so bestand eine jede aus einem flachen, rechteckigen, eisernen Trog von 101,6 cm Länge und von 116,8 cm Breite, bei 16,5 cm Tiefe. Der ebene Boden dieser Zelle war in eigentümlicher Weise ausgestaltet. Man gewinnt eine Vorstellung von der Einrichtung, wenn man sich folgendes Vorgehen denkt. Man staple einige hundert eiserne Scheibchen, die nach Gestalt und Größe ganz unseren (früheren) Talerstücken gleichen, zu einer Säule übereinander. Diese Säule denke man sich in der Längsrichtung zersägt, so daß jede einzelne talerförmige Scheibe in zwei Halbscheiben auseinander geschnitten wird, die jede halbkreisförmig gestaltet sind. Man nimmt nun nach dem Zerschneiden die säulenförmigen Stapel und legt sie mit der Schnittfläche auf den Boden der Zelle und zwar alle parallel und einen immer in kleinem Abstände von den nächsten. Alle Stapel haben dieselbe Länge, welche um einige Zentimeter kleiner ist als die Länge des Zellbodens, auf welche wir sie gelegt haben. Wir denken uns jetzt jedes ungerade Halbscheibchen am Zellboden fest und jedes gerade Halbscheibchen entfernt. Die dadurch entstehende Anordnung ist dieselbe, welche bei den Zellen tatsächlich benutzt wurde. In geringem Abstände über der als Kathode dienenden Bodenplatte befindet sich nun, ebenfalls wellenförmig, das horizontale Diaphragma, welches aus Asbest besteht, das mit Zement bepinselt ist. Dieses horizontale Diaphragma sitzt in einem vertikalen Zementrahmen, der nach oben durch eine horizontale Schieferplatte abgeschlossen ist. Durch diese Schieferplatte sind einige Dutzend Löcher gebohrt, und durch diese Löcher sind 16 cm lange Porzellanhülsen geführt, welche oben und unten etwa gleichweit aus dem Schiefer hervorstehen. Das untere Ende der Hülsen ist geschlossen und wird von einem Platindraht von etwa 0,5 mm Stärke durchsetzt.

Dieser Platindraht ist im Innern der Hülse mit der anodischen Stromzuleitung verbunden, während das in den Anodenraum vorragende kurze Ende desselben als Befestigungspunkt für den Platindraht dient, der die eigentliche Anode darstellt. Alle diese Spitzen nämlich sind durch sehr dünne Platindrähte so miteinander verbunden, daß ein Netzwerk entsteht, für das die einzeln aus den Porzellanröhren vortretenden Spitzen zugleich Haltepunkt und Stromzuführungen abgeben. Die Zufuhr der Lauge erfolgt zum Anodenraum in diskontinuierlicher Art, indem ein Hahn für die ganze Zellenreihe automatisch in gewissen Intervallen für kürzere oder längere Zeit geöffnet wird. Die Lauge gelangt aus dem Anodenraum in den Kathodenraum durch eine Öffnung in dem Zementrahmen. Das Chlor tritt aus dem Anodenraum in eine Tonleitung, die durch Wasser kühlbar ist. Der im Kathodenraum entwickelte Wasserstoff gleitet in den Rillen des Diaphragmas, das darüber liegt und nach der einen Seite eine schwache Steigung hat, fort und wird in einen Kanal aufgenommen, welcher zwischen der eisernen Wand des Troges und in der Zementwand des eingesetzten Raumes noch eben Platz findet.

Die ganze Anlage beschäftigte 8 Arbeiter am Tage und 4 bis 5 bei Nacht. Sie arbeitete sehr befriedigend.“

Carmichael brachte also die Methode der Trennung beider Produkte der Elektrolyse durch Schichtung, in Zellen, die mit Diaphragmen ausgerüstet sind, wohl als erster zielbewußt in Anwendung und er erkannte, daß die richtige Höhenanordnung der Speiseröhre für zweckgemäße Zirkulation und für ruhige Schichtung wichtig ist. Einen Mangel seiner Anordnung bildet es, daß das in die Glocke eindringende Kathodenprodukt nur durch eine kleine Öffnung in den Kathodenraum geführt wird. Bei solcher Anordnung ist es nicht zu verhindern, daß Alkalianteile, die weiter von der Abflußöffnung entfernt sind, in Anodennähe gelangen, wenn auch die Schichtung eine gleichmäßige Abführung sonst ermöglicht. Auch dürften die abziehenden Wasserstoffblasen die Flüssigkeit beunruhigen und kleine Flüssigkeitsschwankungen, die sich durch das Verbindungsrohr dem Anolyten mitteilen, dürften die scharfe Abtrennung der Schichten etwas erschweren.

Die Anordnung Le Sueurs besaß die zwei letztgenannten Nachteile nicht, aber das Diaphragma war bei der geringen Niveaudifferenz im Anoden- und Kathodenraum, also bei so geringem

hydrostatischem Überdruck des Anolyten, zu wenig durchlässig, als daß eine zweckentsprechende Flüssigkeitsbewegung hätte hergestellt werden können.

Letzteres zu erreichen, strebten Hargreaves und Bird in ihrem ersten Patente (D. R. P. Nr. 76047 von 1893, vgl. I. Teil, S. 54) an, indem sie, wie bei ihrer, S. 111 ff. beschriebenen, vertikalen Anordnung, den Anodenraum leer ließen und den Anolyten zwangen, dem hydrostatischen Drucke folgend, durch das Diaphragma zur Kathode zu dringen. Die Speiselösung sollte oberhalb der Anoden zugeführt werden. Die Anoden füllten den Querschnitt der Anodenkammer fast vollständig aus und waren vom Diaphragma nur wenig entfernt. Letzteres lagerte sich direkt auf dem Kathodendrahtnetz auf wie ein Filterboden auf einem Roste. Der durchperkende Elektrolyt sammelte sich auf dem Boden der im übrigen leer gehaltenen Kathodenkammer. Um die Entfernung der Lauge von der Kathode zu unterstützen, sollte Dampf durch die Kathodenkammer geblasen werden.

Ein Fehler dieser Anordnung bestand in dem zu geringen Abstand der Anoden vom Diaphragma, die Ausbildung einer neutralen Zone wurde dadurch vereitelt. Sehr unvorteilhaft war auch die Heizung der Zelle von unten, weil sie die alkalischen, dem Diaphragma unmittelbar aufgelagerten Schichten in Schlieren nach oben zur Anode treiben mußte; es ist auch wahrscheinlich, daß die Durchlässigkeit der Diaphragmen bei dem geringen hydrostatischen Drucke unzureichend war, Krusten scheinen sich an der Kathode gebildet zu haben, die eben durch Dampf beseitigt werden mußten.

Welche Gründe sie auch dazu bewegt haben mögen, die Erfinder verließen diese Type sehr bald und führten ihre Zelle in vertikaler Anordnung aus, welche bereits ausführlicher beschrieben wurde.

3. Verfahren Billiter (Siemens-Billiter-Zelle).

Daß der hier eingeschlagene Weg trotzdem noch ein gutes Stück weiter führt, wenn man einige einfache Kunstgriffe anwendet, hat neuerdings Billiter gezeigt.

Die Zelle seiner ersten Konstruktion (D. R. P. Nr. 191234 vom 23. Januar 1901, I. Band, S. 119 bis 128) ist der älteren Le Sueurs nicht unähnlich und hat auch Berührungspunkte mit der Zelle Hargreaves-Birds.

Eine Glocke, die zur Aufnahme der Anoden dient, wird unten durch ein schmiegsames Diaphragma abgeschlossen und ruht auf

einem wellenförmig gebogenen Drahtnetz in einer seichten Eisenblechwanne; letztere ist an den negativen Pol angeschlossen und bildet mit dem Drahtnetz die Kathode (vgl. Fig. 89, 90, 1. Band, S. 124).

Aus der Glocke dringt die Salzlösung durch das Diaphragma in den Kathodenraum. Steigt das Niveau in der Glocke zu hoch, so wird der Lösung auch durch den syphonartigen Überlauf über die Wand ein Zutritt in den Kathodenraum eröffnet. Einen ähnlichen Überlauf finden wir schon in den Zeichnungen des D. R. P. Nr. 80454 und des Brit. Pat. Nr. 13756 von 1894 (siehe 1. Band Fig. 132, S. 174). Dieser Überlauf ist derart angeordnet, daß er nur die schwerste, also die alkalireichste Schicht aus der Glocke in den Kathodenraum befördern kann. Im letzteren wird das Niveau so niedergehalten, daß der Elektrolyt das Kathodendrahtnetz höchstens bespült, so zwar, daß das Drahtnetz nicht wie bei Le Sueur in die Lösung taucht.

Den Schwerpunkt der Konstruktion bildet die Wahl des Diaphragmenmaterials. Mit keinem der bekannten Diaphragmen konnten zufriedenstellende Erfolge erzielt werden, da keines die Eigenschaft besaß, bei hinreichender Feinporigkeit und Schmiegsamkeit genügende und leicht zu regelnde, möglichst unveränderliche Durchlässigkeit zu besitzen. Endlich entsprach ein Gemisch feinpulvriger unlöslicher Stoffe, z. B. von Bariumsulfat mit etwas Asbestwolle, das auf einem Asbestgewebe ausgebreitet wurde, welches lediglich als Träger diente, allen Anforderungen. Die Durchlässigkeit des Diaphragmas läßt sich einfach durch die Gewichtsmenge Schwerspatpulver dosieren, die man auf die Flächeneinheit aufbringt.¹⁾

Mit dieser Anordnung wurden recht zufriedenstellende Resultate erzielt. Der Apparat wurde aber später noch vereinfacht, als es sich zeigte, daß die Durchlässigkeit des Diaphragmas fast gar nicht mit der Zeit abnimmt, daß der Überlauf also überflüssig ist, zumal, da man den Durchlauf durch mäßige Niveauerhöhung des Anolyten leicht steigern kann. Auch die Verwendung einer Salztasche, die ursprünglich vorgesehen war, erwies sich als überflüssig.

Die neue Anordnung kennzeichnet sich dadurch, daß der Kathodenraum lediglich durch den Durchfluß der alkalireichsten schwersten Schicht gespeist wird (Brit. Pat. Nr. 24594 von 1908,

1) Die Verwendung von Asbestgewebe in Verbindung mit einem Pulvergemisch als Diaphragma erinnert an die etwas analoge Anordnung Baekelands, doch gebührt Billiter die Priorität.

siehe 1. Band, S. 191 ff. Fig. 149, S. 194). Wie in Carmichaels Zelle schichtet sich der Elektrolyt in drei Zonen, einer sauren, chlorhaltigen Anodenzone, deren spezifisches Gewicht am geringsten ist, einer neutralen Mittelzone und einer alkalischen Bodenschicht mit höchstem spezifischen Gewichte.

Um die Schichtung zu erleichtern, die Löslichkeit des Chlors (also auch die Hypochloritbildung in der neutralen Zone) herabzusetzen und die, bereits mehrfach erwähnten, bedeutenden Vorteile

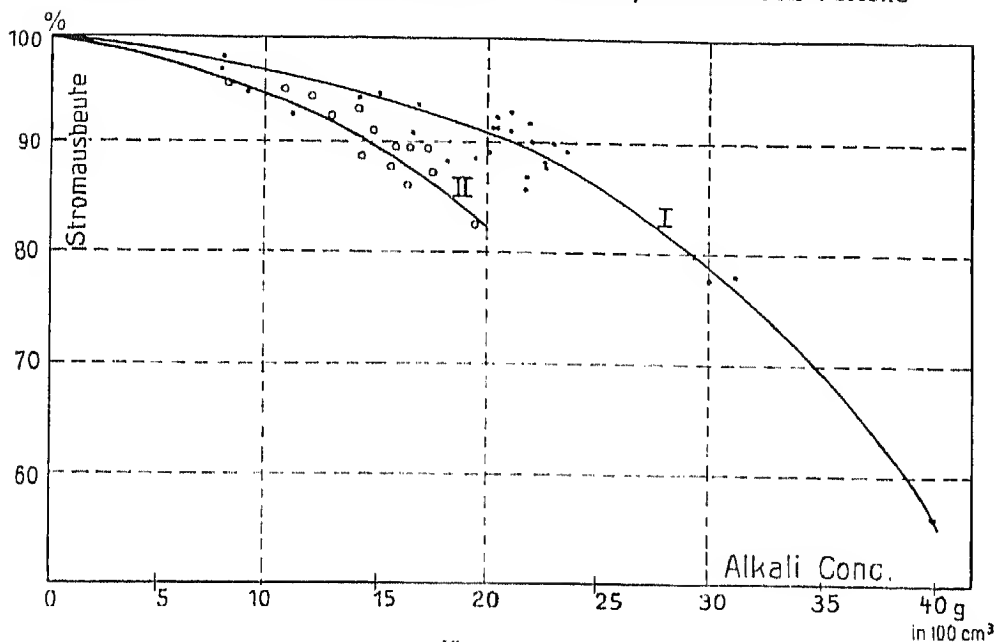


Fig. 35.

herbeizuführen, welche ein Arbeiten bei erhöhter Temperatur mit sich bringt, wird die Zelle geheizt. Eine Heizung dieser Zelle von unten aus (etwa in der Art Hargreaves-Birds) oder im Zwischenraum zwischen Anode und Diaphragma würde die alkalihaltigen Schichten in Schlieren zur Anode treiben, auch eine Heizung, bei welcher die vertikalen Badwände als Heizflächen dienen würden, müßte nachteilig auf die Schichtung wirken, hingegen übt eine Heizung von oben nicht nur keine nachteiligen Folgen, sie erleichtert sogar noch die Schichtung durch Vermehrung der Unterschiede im spezifischen Gewichte und weil sie ein Gegengewicht bildet zu der Wärmeentwicklung durch Joulesche Wärme im Diaphragma.

Welchen Einfluß die Beobachtung dieser Maßregeln und dieser Neuerungen auf die Stromausbeute üben, wird durch Fig. 35 ver-

anschaulicht, in welcher die, bei verschiedenen Laugenkonzentrationen bei Dauerversuchen erzielten Stromausbeuten graphisch aufgetragen sind. Diese Bestimmungen wurden sowohl in Kochsalzlösungen (Kreise) als in Chlorkaliumlösungen (schwarze Punkte) in kleinen Bädern von 500 Ampères durchgeführt, in größeren Bädern sind die Resultate noch günstiger.

Das Verfahren wurde unter der Leitung des Erfinders etwa ein Jahr lang in den Kaliwerken Aschersleben mit Bädern von 500 Ampères erprobt. Dann wurde zur Errichtung einer Anlage mit Bädern von 2 bis 3000 Ampères Stromkapazität geschritten.

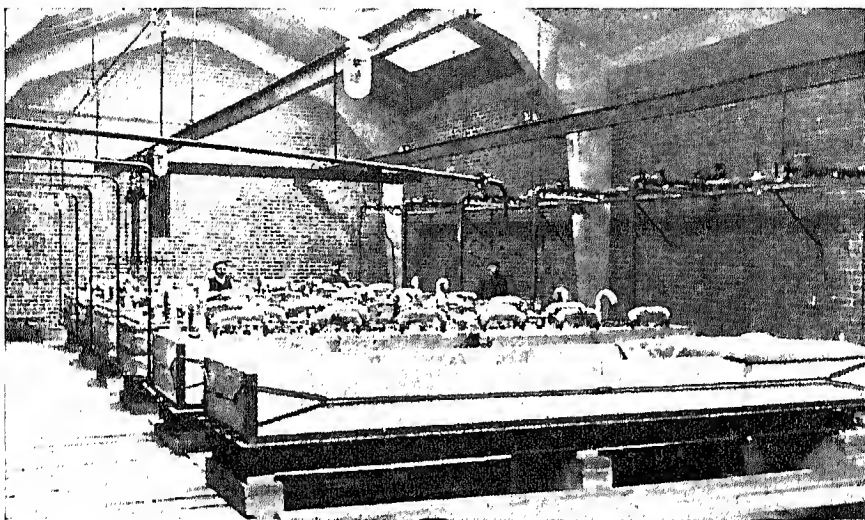



Fig. 36.

Die Bäder werden entweder aus einem Trog aus Kesselblech zusammengesetzt, dessen Wände man mit einer dicken Zementschicht ausfüttert oder aus Steinplatten zusammengefügt, die man in einen festen, ganz seichten eisernen Trog einsetzt und mittels Winkeleisen, welche die Kanten einfassen, verankert (Fig. 36). Ein festes Eisendrahtnetz, das mit dem Trog in leitender Verbindung steht, bildet die Kathode und dient zur Auflage des Asbesttuches, dessen Ränder mit Zement dicht befestigt werden. Über das Asbesttuch wird die Diaphragmenmasse gebreitet und glatt gestrichen. Dann füllt man das Bad mit konzentrierter Salzlösung, setzt die Deckel (aus Zement oder Schiefer) auf die Bäderwand und verdichtet die Fugen. Durch die Deckel reichen mächtige Kohlenanoden in die Badlösung, ferner -förmige Heizrohre

aus Steinzeug, deren horizontale Schenkel oberhalb der Anoden angeordnet sind. Große Bäder tragen mehrere Deckel, die einzeln so groß gehalten sind, daß sie samt der Armierung von zwei Männern mittels Flaschenzug leicht gehoben oder auf das Bad gesetzt werden können.

Der Betrieb gestaltet sich äußerst einfach, die Bäder können viele Monate ohne Unterbrechung benutzt werden, zu beaufsichtigen ist nur der regelmäßige Zulauf konzentrierter Salzlösung und die Konzentration der kontinuierlich abfließenden Laugen. Ein Standrohr aus Glas gestattet es, den Flüssigkeitsstand im Bade zu kontrollieren und durch dessen Variierung Einfluß auf die Konzentration der abfließenden Laugen zu üben. Die Durchlässigkeit des Diaphragmas wird nach wenigen Tagen konstant.

Die Bäder werden auf gemauerte Stützen isoliert aufgestellt, die Lauge fließt in abgerissenem Strahle in die gemeinschaftliche Sammelleitung. Erd- und Nebenschlüsse konnten nicht festgestellt werden. Das Chlor zieht durch ein vertikales Steinzeugrohr an der einen Stirnwand des Bades ab, es ist vollständig wasserstofffrei. Wenn man verdünnte Laugen herstellt, enthält es nur eine Spur Kohlensäure, bei der Darstellung konzentrierter Laugen (ca. 16 % NaOH) ist der Kohlensäuregehalt luftfreien Chlors kleiner als 1,5 % CO_2 , anodischer Sauerstoff ist nur in Spuren (0,1 %) beigemischt. Die Lebensdauer der Kohlen ist bei der Gewinnung so reinen Chlors eine außerordentlich lange, sie erreicht wahrscheinlich 8 Jahre.

Der Wasserstoff zieht durch vertikale Eisenrohre ab, welche in die Stirnwand der eisernen Bodenpfannen eingesetzt sind und wird durch Verbindungsstücke aus Gummi in ein gemeinsames Sammelrohr geführt.

Die Bäder halten, wie bemerkt, lange Betriebsperioden ohne Reinigung, ohne Reparatur durch, die Badspannung und der Durchlauf bleiben annähernd konstant, wenn man klare Speiselösungen verwendet, die nur wenig Kalk und auch nicht zu viel Magnesia enthalten, um die Absetzung von Schlamm auf dem Diaphragma einzuschränken.

Die Elektrolyse wird bei 85 bis 90° durchgeführt; sie liefert 12- bis 16%ige Natronlaugen resp. 18- bis 20%ige Kalilaugen mit Durchschnittstromausbeuten von 95 %. Die Spannung beträgt bei Anodenstromdichten von 460 Ampères normalerweise 3,4 Volt, sie steigt auch nach langem sorgfältigem Betriebe nicht über 3,5 Volt. Bei 700 Ampères Anodenstromdichte beträgt die Spannung rund

4 Volt, bei 1000 Ampères Stromdichte 4,7 Volt. Nur bei billiger Wasserkraft wendet man Stromdichten über 500 Ampères an.

Bei einem vierwöchentlichen Probetrieb, in welchem einer Interessentengruppe bestimmte Garantiezahlen nachgewiesen werden mußten, wurden die Ausbeuteziffern usw. mit möglichster Genauigkeit festgestellt. Instrumente, die von der Reichsanstalt vor Beginn und nach Ende der Versuchsperiode geeicht wurden, dienten zur Messung der Stromstärke und Spannung. Alle Pipetten waren sorgfältig ausgewogen, ebenso wurde große Sorgfalt auf die genaue Messung des Volumens der dargestellten Laugen usw. verwendet. Die Messungen wurden stets unabhängig von zwei verschiedenen Beobachtern ausgeführt, bei etwaigen geringen Differenzen der Ablesung wurden die ungünstigeren Ziffern gewählt. Die Bäder, an welchen diese Bestimmungen vorgenommen wurden, standen bereits vor Beginn des Probetriebes zwei Monate hindurch in ununterbrochenem Betriebe. Die Salzlösungen wurden unzweckmäßigerweise nicht gereinigt, sondern nur durch Stehenlassen geklärt, ehe man sie den Bädern zufließen ließ. Da das verwendete Kochsalz ziemlich viel Kalksalze enthielt, schied sich eine dickere Kalkschicht auf dem Diaphragma ab, die Spannung stieg infolgedessen während des Betriebes über die bei richtiger Arbeitsweise normale Spannung von 3,4 Volt bis 3,5 Volt. Die Resultate waren:

Mittlere Badbelastung	2001,6 Amp.,
„ Stromausbeute	94,7 %,
„ Badspannung	3,66 Volt,
„ Konzentration der Kathodenlauge	130,2 g NaOH im Liter,
„ Kohlensäuregehalt im luftfreien	
Chlor	1,17 % CO_2 .

Die Abnahme der Stärke der Kohlenelektroden betrug im Mittel bei ca. 50 mm Gesamtstärke: 0,2 mm an den Enden, 0,7 mm in der Mitte der Anoden, 0,4 mm im Mittel. (Die jährliche Abnutzung beträgt danach im Mittel etwa 5 mm.)

Die Erzielung solcher Resultate ist auf die ruhige Schichtung zurückzuführen und auf die große Haltbarkeit, die gleichmäßige und hohe Feinporigkeit des Diaphragmas. Der Querschnitt der Strombahnen im Diaphragma ist bei gleicher Durchlässigkeit für die Lösung naturgemäß um so größer, der Spannungsverlust im Diaphragma um so kleiner, je feiner die kapillaren Hohlräume des Diaphragmas sind, Stromdichte und Laugendurchfluß sind über die Diaphragmenfläche um so gleichmäßiger verteilt, die Schichtung

um so vollständiger, je gleichmäßiger das Diaphragma resp. dessen Porosität ist. Es dürfte schwer fallen, ein feinporigeres und gleichmäßigeres Diaphragma durch eine solche Schichtung äußerst feinpulvriger Substanz zu erzeugen.

Von der Kathode gelangt Alkali durch Diffusion und Elektrodifffusion in das Badinnere, bei der hohen Arbeitstemperatur in konzentrierter Chloralkalilösung kann die Fortbewegung der OH' -Ionen gegen die Anode durch die gleichmäßige Gegenbewegung des ganzen Elektrolyten aufgehalten werden. Da aber der von oben nach unten nachrückende Elektrolyt die schwerere Schicht nicht einfach vor sich herschiebt, so gleichmäßig Stromdichte und Durchfluß auch verteilt sind, sondern sich doch ein wenig auch mit ihr vermengt, gelangt ein Teil des Alkalis etwas weiter gegen die Anode. Letztere muß deshalb in bestimmtem Abstände von der Diaphragmaoberfläche gehalten werden, in um so größerem, je höher die Konzentration der Kathodenlauge ist. Die Maßregel, die Anodenumgebung besonders heiß zu halten, ist für die Fernhaltung der OH' -Ionen günstig.

Das Verfahren, dessen Verwertung von Siemens & Halske übernommen wurde, ist für Deutschland, Schweden und für die Vereinigten Staaten von den Kaliwerken Aschersleben erworben worden, für Österreich-Ungarn von der Bosnischen Elektrizitäts-A.-G. Letztere Firma, welche das Kellner-Verfahren in Jaice ausübt, hat in ihrer neuen Fabrik in Brückl das Billiter-Verfahren eingeführt (ca. 1000 H.P.). Anlagen nach dem Billiter-Diaphragmen-Verfahren befinden sich in Aschersleben, den Farbwerken Höchst (ca. 1000 H.P.), der United Alkali Co. in Niagara Falls (wird auf 3000 Kilowatt ausgebaut), in Brückl und in der Zellulosefabrik Ignatz Spiro & Söhne bei Krumau (Böhmen). Es dürfte angezeigt erscheinen, von letzterer Anlage eine Beschreibung, die von der Firma Siemens & Halske verfaßt wurde, als Muster einer solchen Anlage zur Wiedergabe zu bringen.

Die Chlor-Ätznatronanlage in der Sulfitzellulosefabrik Pötschmühle ist für eine Tagesproduktion von ca. 1000 kg Chlorkalk (in Form gebrauchsfertiger Bleichflüssigkeit) und von ca. 425 kg Ätznatron (in Form konzentrierter Natronlauge) bestimmt.

Das Gebäude und die Zwischenstockwerke bis zum Dachgeschoß sind in Eisenbeton-Konstruktion ausgeführt und enthalten die sämtlichen Einrichtungen für die nachstehend beschriebenen Fabrikationen.

Im Betriebe wird die Billiter-Diaphragmen-Zelle verwendet. Das Chlorgas wird in einer Absorptionsanlage mit Kalkmilch auf flüssigen Chlorkalk (Kalziumhypochlorit-Lösung) verarbeitet. Die Ätznatronlösung wird in einer Verdampfanlage, System Kaufmann, auf technische Natronlauge von ca. 48 bis 50° Bé eingedickt.

Die Herstellung der Salzlösung und der Kalkmilch.

Die Einrichtungen zur Herstellung der Salzlösung sind ebenerdig in der neuen Chlor-Ätznatronfabrik untergebracht und sind ganz in Beton ausgeführt. Sie bestehen aus einem Lösegefäß mit eingebautem Metallsieb nebst Sandfang und zwei großen Klärgefäßen, die sämtlich mit reichlich dimensionierten Ablauf- und Spülhähnen aus Steinzeug versehen sind. Zur Herstellung der Salzlösung wird deutsches Steinsalz aus Staßfurt verwendet. Dasselbe wird vom Lagerraum im Fabrikshof auf einer elektrisch betriebenen Schmalspurbahn bis zu der Salzlöseinrichtung befördert, dort chargenweise auf das Sieb aufgeschüttet und unter ständigem Umrühren mit so viel Wasser überbraust, daß eine nahezu gesättigte Salzlösung entsteht, welche dann in die Klärbassins abgelassen wird und dort zum Absetzen stehen bleibt. Die gebrauchsfertige klare Salzlösung wird mit Hilfe zweier durch Elektromotore angetriebene Zentrifugalpumpen aus den Klärgefäßen nach einem im II. Stockwerk des Gebäudes untergebrachten Vorratsbassin, dem sogenannten Überlaufsbassin gefördert, von welchem ein Überlaufrohr das etwa überschüssige Quantum wieder nach unten in die Salzlöseeinrichtung zurückführt.

Vom Überlaufgefäß gelangt die klare Salzlösung durch ein Schwimmerventil, welches konstantes Niveau hält, zunächst in ein Reguliergefäß, das als Druckregler dient und fließt von im gleichmäßigen Zufluß automatisch zu den in der I. Etage untergebrachten elektrolytischen Bädern.

Für die Elektrolyse wird gewöhnlich eine Salzlösung verwendet, welche im Liter ca. 280 bis 300 g Steinsalz (Chlornatrium, NaCl) gelöst enthält; spezifisches Gewicht ungefähr 1,19 bei 15° entsprechend etwa 23° Baumé.

An die Salzlösebassins schließen sich die Einrichtungen zur Herstellung der Kalkmilch an, die ebenfalls in Beton hergestellt sind und aus einem Lösegefäß mit eingebautem Metallsieb und Sandfang, sowie einem Vorratsbassin bestehen. Der zu feinem Pulver zermahlene gelöschte Kalk wird auf das Sieb geschüttet und mit der entsprechenden Menge Wasser verrührt, so daß eine

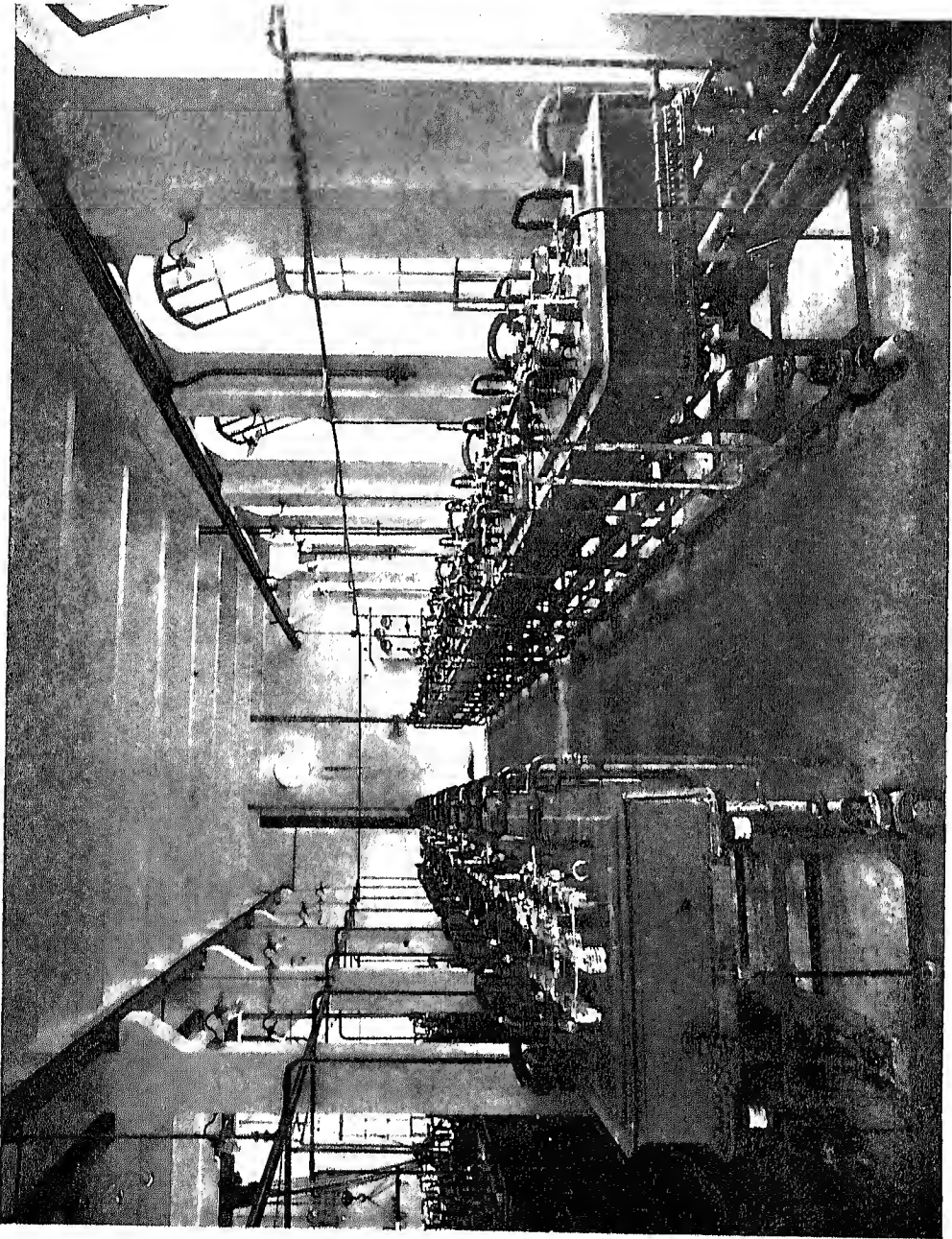


Fig. 37.

dünne Kalkmilch entsteht, wie sie für die Absorption des Chlorgases benötigt wird.

Die Elektrolyseurbatterie.

Die ganze Elektrolyseurbatterie (Fig. 37) ist im I. Stockwerk des Gebäudes untergebracht und besteht aus 31 in Serie geschalteten Einzelbädern für ca. 500 Ampere Strombelastung. Die Batterie ist mit Rücksicht auf eine leichte Bedienung und auf eine gute Übersichtlichkeit in vier gleichen parallelen Reihen von je acht Bädern aufgestellt, so daß man überall zu jedem einzelnen Bad bequem Zutritt hat.

Der Elektrolyseurraum, welcher das ganze erste Stockwerk einnimmt, wird durch einen Wandventilator entlüftet.

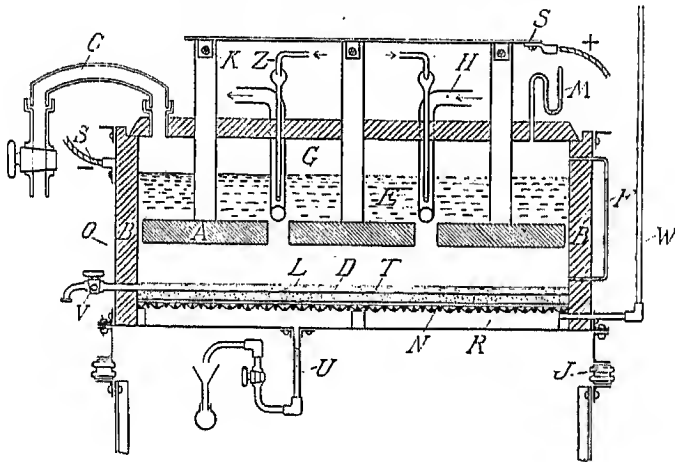


Fig. 38.

Die Elektrolyseure (vgl. Fig. 38) bestehen aus flachen Eisenwannen *O*, die innen mit einer dicken Betonschicht *B* ausgekleidet und mit Eisenbetondeckeln verschlossen sind, welche letztere die ganze Elektrodengarnitur tragen und außerdem mit den erforderlichen Armaturen für die Zuführung der Salzlösung *Z*, Manometer *M*, Thermometer usw. ausgerüstet sind. Zwecks Erhöhung der Leistungsfähigkeit ist bei sämtlichen Bädern auch noch eine Heizvorrichtung *H* einmontiert. Das Bassin für die Bereitung der Heizflüssigkeit (als solche wird eine mittels Dampf angewärmte Salzlösung verwendet) samt den Rohrleitungen und der Zirkulationspumpe für die Heizlösung ist im II. Stock untergebracht.

Die bei der elektrochemischen Zersetzung von Salzlösung gebildeten Produkte: Chlorgas, Ätznatronlösung und Wasserstoffgas

werden durch besonders angeordnete
Bädern abgeführt.

Das Wasser
und direkt ins Freie

Das Chlorgas
Steinzeugrohrleitung
bleigeblassen zu dem

Die von den
(Dünnlauge), welche
durch Eisenrohre
kontinuierlich in ein gro
Tagesproduktion faßt.

Man sieht in der
Krümmer, Hahn und
aus der ersten Zelle
Zellenreihe liegende Sa
der Baddeckel mit Stre

links von der rechten Zellenreihe die Rohre mit Absperrventilen
für die Zuführung der Salzlösung (hell angestrichen), sowie für die
Zu- und Ableitung der Heizlösung. Ferner sieht man hier die
vollkommen symmetrische Verteilung der Heiz- und Salzlösung zu
den einzelnen Bädern; links außen beim ersten Bad ist ein Abfluß
für die in den Elektrolyseuren erzeugte Ätznatronlösung zu sehen,
welche in einen Trichter der Sammelleitung einfließt und zu der
Verdampfanlage abgeleitet wird. Rechts außen beim ersten Bad
die aufsteigende Rohrleitung ist für den Abzug des Wasserstoff-
gases bestimmt. Bei dem Bade links vorne erkennt man auch
den Steinzenghahn nebst Rohrleitung für die Abführung des Spül-
wassers, wenn das Bad gereinigt wird. Bei der linken Reihe ist
der elektrische Strom an die Bodenkathode des Bades ange-
schlossen; bei der rechten Badreihe sieht man die Stromzuführungen
zur Schiene, welche auf dem Deckel eines jeden Bades angebracht
und mit den Abzweigungen zu den einzelnen Anoden versehen ist.

Die sämtlichen Bäder sind durch Kupferschienen elektrisch
hintereinander geschaltet; die ganze Batterie ist an 110 Volt Betriebs-
spannung angeschlossen. Der normale Energiebedarf beträgt also
ca. 500 Ampere \times 110 Volt ca. 55 Kilowatt. Die Elektrolyseure
sind ununterbrochen Tag und Nacht im Betrieb.

Die Umformerstation.

Das Umformeraggregat zum Betrieb der elektrolytischen An-
lage ist ebenerdig in einem besonderen Raum untergebracht und

tzen getrennt aus den

tungen W gesammelt

C abgeleitet, in
von kräftigen Hart-
schoß geführt.

Ätznatronlösung
ter enthält, fließt
und von da kon-
welches die ganze

engrohr mit einem
ng des Chlorgases
s von der rechten
ganze Ausrüstung,
elektroden, ferner

besteht aus einem Drehstrommotor für 300 Volt Spannung mit direkt angekuppelter Gleichstromdynamo von 585 Ampere Dauerstromstärke bei 104 bis 120 Volt regulierbarer Spannung. Im Hintergrunde steht die Schalttafel für die beiden Maschinen; die Stromleitungen gehen nach aufwärts durch die Decke zu der im Elektrolyseurraum befindlichen Betriebsschalttafel und von da zur Elektrolyseurbatterie.

Die verschiedenen Kleinmotoren zum Betriebe der Pumpen und Ventilatoren sind direkt an das Drehstromnetz angeschlossen.

Die Absorptionseinrichtung.

Dieselbe ist ebenfalls ebenerdig in einem besonderen Raume untergebracht und dient zur Verarbeitung des von den Elektro-

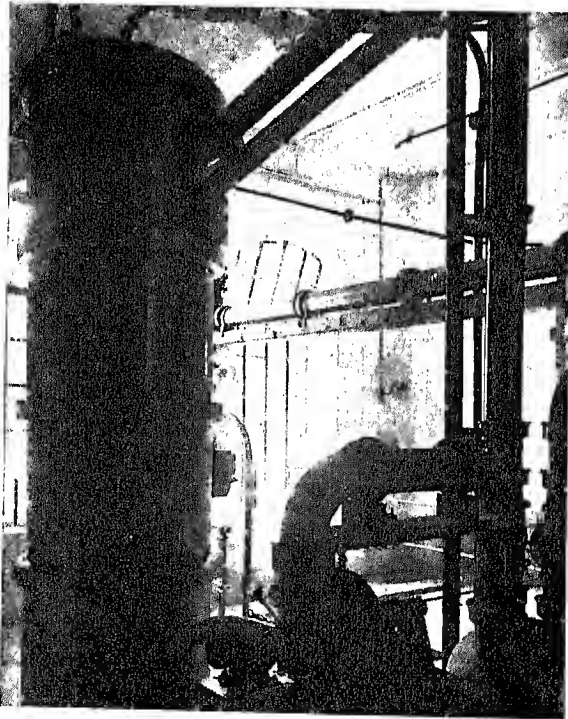


Fig. 39.

lyseuren erzeugten Chlorgases mit dünner Kalkmilch auf Bleichflüssigkeit (Kalziumhypochloritlösung). Man sieht in Fig. 39 die Steinzeugrohrleitungen, ein Hartbleigebläse und einen Absorptionsturm. Die ganze Absorptionseinrichtung ist in doppelter, parallel

geschalteter Ausführung vorhanden und für abwechselnd kontinuierlichen Tag- und Nachtbetrieb bestimmt. Sie besteht in vollkommen symmetrischer Anordnung aus je zwei Kondenstöpfen aus Steinzeug zur Abscheidung des Chlorwassers, zwei Hartbleigebölen für die Bewegung des Chlorgases und zwei Absorptionstürmen aus Steinzeug mit zugehörigen Saugleitungen und Druckleitungen, sowie ferner im Souterrain aus je zwei Laugenbassins nebst den zugehörigen Zirkulationspumpen und Rohrleitungen für die Absorptionslauge.

Für die Absorption wird eine Kalkmilch verwendet, welche im Durchschnitt ca. 48 bis 50 g CaO im Liter enthält (spezifisches Gewicht ca. 1,04 oder etwa 5,4° Bé).

Die in der Löseeinrichtung gebrauchsfertig hergestellte Kalkmilch wird durch eine Verteilrohrleitung den beiden Laugenbassins in der Absorptionsanlage zugeführt. — Von hier wird die Kalkmilch mittels der Zirkulationspumpen im steten Kreislauf durch die Absorptionstürme gefördert, während gleichzeitig das Chlorgas im Gegenstrom durch die Türme getrieben wird, wobei eine fast vollständige Absorption erzielt wird. Je nach Bedarf der Zellulosebleicherei werden Chlorkalklösungen von 25 bis 33 g aktiven Chlors im Liter hergestellt. Das Chlorgas wird nach Erreichung der gewünschten Konzentration der Bleichlauge ohne Unterbrechung der Elektrolyse auf den anderen Absorptionsturm umgeschaltet, wo sich dann das gleiche Spiel wiederholt, so daß also der Betrieb vollkommen kontinuierlich vor sich geht.

Die fertige Bleichlauge wird nach genügendem Abklären durch zwei besondere, je mit Elektromotor angetriebene Förderpumpen in die Zellulosebleicherei befördert, und dort in der üblichen Weise verwendet.

Alle Pumpen und Geblöe werden separat von je einem Drehstrommotor mittels Riemen angetrieben, so daß volle Betriebssicherheit gewährleistet ist.

Die Vakuum-Verdampfanlage.

Die von den Elektrolyseuren erzeugte Ätznatronlösung, welche ca. 125 g NaOH im Liter enthält, wird in einem Vakuum-Verdampfapparat (Fig. 40) nach dem bekannten System Kaufmann auf konzentrierte ca. 50proz. Natronlauge von 40 bis 50° Bé eingedampft, wobei das bei der Elektrolyse nicht zersetzte Salz sich wieder ausscheidet und in dem Salzfilter wiedergewonnen wird.

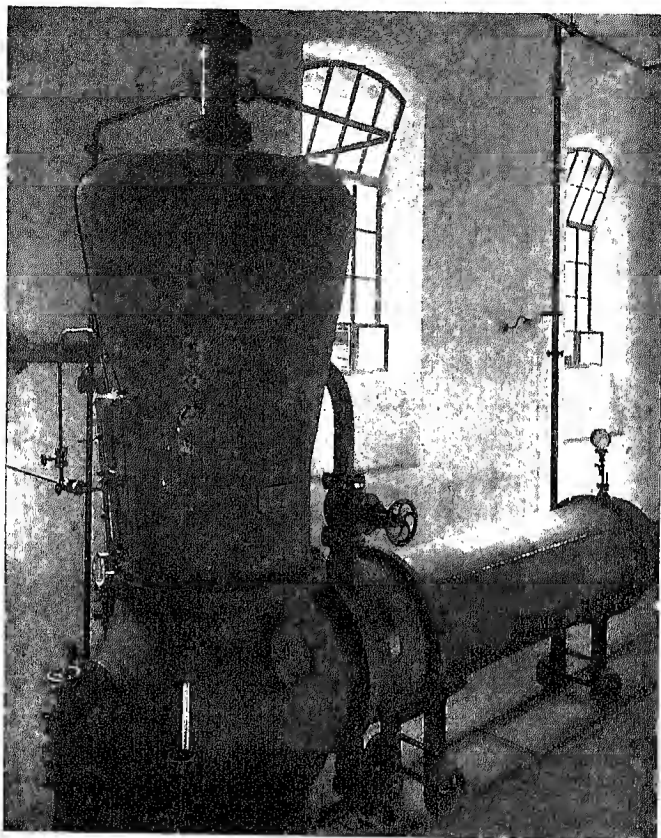


Fig. 40.

Man sieht in der Fig. 41 die getrennte Anordnung der Verdampfeneinrichtung; oben auf dem Zwischengeschoss steht der Vakuum-Verdampfapparat, darunter das Salzfilter, in welchem das abgeschiedene Salz aufgefangen wird, rechts an der Wand die Vakuumpumpe für den Betrieb des Verdampfapparates; weiter rechts stehen einige eiserne Transporttrommeln für die konzentrierte Natronlaug. Rechts oben auf einem Podest ist das schmiedeeiserne Sammelbassin (ca. 4 cbm Inhalt) für die aus den Elektrolyseuren kommende dünne Ätznatronlösung untergebracht.

Die Eindampfung geht folgendermaßen vor sich: Von dem Dünnsaugenreservoir wird die Ätznatronlösung mittels einer durch Elektromotor angetriebenen Vakuumpumpe chargenweise in den Rapidverdampfer eingesaugt, in diesem bis auf die handelsübliche Konzentration (ca. 48 bis 50° Bé) eingedickt, dann abgelassen und

durch das Salzfilter in den Rezipienten gesaugt, um von da chargenweise in zwei Vorratsreservoir für Dicklauge gedrückt zu werden.

Das bei der Elektrolyse nicht zersetzte Salz bleibt im Salzfilter zurück und wird nach entsprechendem Auswaschen aus dem Salzfilter herausgenommen und wieder zur Herstellung von Salzlösung für die Elektrolyse verwendet.

Die Bassins für die Ätznatron-Dünn- und Dicklauge befinden sich seitlich auf einem Zwischenpodest.

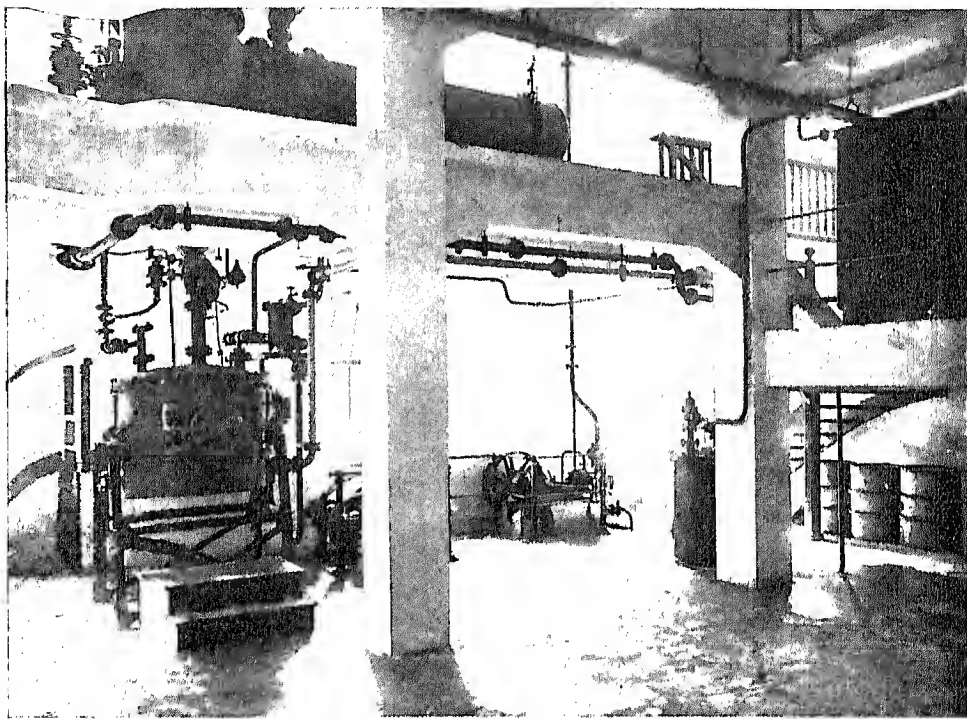


Fig. 41.

Der Rapidverdampfer wird durch Abdampf oder durch reduzierten Frischdampf mit max. 2 Atm. geheizt. Der in dem Rapidverdampfer aus der Dünnlauge entwickelte Abdampf wird mittels Saugwirkung zuerst in einen Laugenabscheider und dann in einen mit Wasser gekühlten Kondensator geleitet; das Kondenswasser geht durch ein Abfallrohr nach außen in ein Bassin ab.

Die fertige Ätznatronlösung (Dicklauge) wird aus den auf dem Zwischengeschoss stehenden Reservoirs direkt in Eisentrommeln abgefüllt, die dann in das Fabriksmagazin transportiert werden.

Eine Treppe vermittelt den Zugang vom Parterre (Absorptions- und Maschinenraum) zum I. Stock (Elektrolyseurraum); eine zweite geht vom Parterre der Verdampfanlage zum Zwischengeschoß und von da zum Elektrolyseurraum im I. Stock, eine dritte vom I. Stock in den II. Stock, so daß allenthalben für rasche und bequeme Kommunikation gesorgt ist.

Das zweite Stockwerk.

Im Mittelgrund (Fig. 42) steht das Heizgefäß, in welchem gewöhnliche Salzlösung mittels Abdampf auf ca. 80 bis 90° C an-

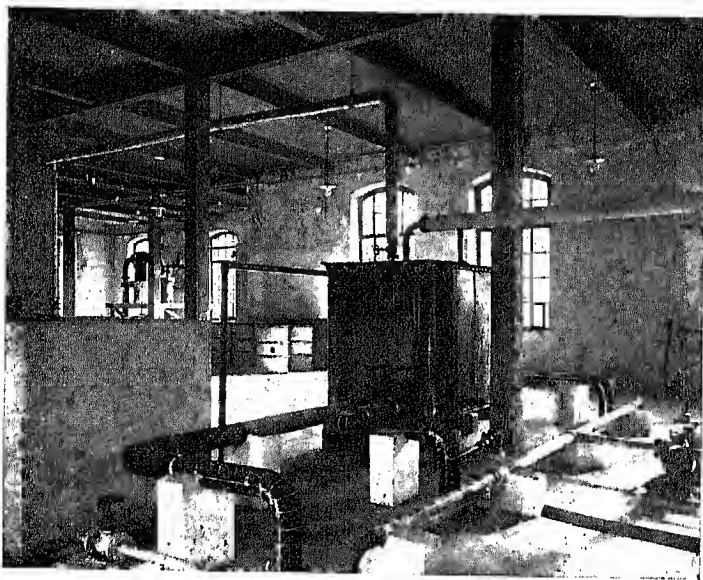


Fig. 42.

gewärmt wird. Man sieht die vier Rohrleitungen mit Armaturen für die gleichmäßige Verteilung der Heizlösung zu den vier Bäderreihen und rechts eine Zentrifugalpumpe für die kontinuierliche Zurückbeförderung der gebrauchten Heizlösung in das Heizgefäß.

Die Betonbassins links sind die bereits erwähnten Überlaufgefäße für den kontinuierlichen automatischen Abfluß der Salzlösung zur Speisung der Elektrolyseurbatterie. Im Hintergrund erkennt man die zur Vakuum-Verdampfanlage gehörige Kondensations-einrichtung, sowie mehrere Eisentrommeln für den Transport der konzentrierten Natronlauge.

Im Dachgeschoß ist außerdem ein kleiner Lagerraum für Elektroden und Reservematerialien, sowie für die Eisentrommeln für die Ätznatronlauge untergebracht.

Die ganze Anlage ist seit dem 9. August 1910 fast ununterbrochen Tag und Nacht hindurch im Betrieb und hat seitdem durchaus zufriedenstellende Resultate ergeben.

IIb.

Zellen ohne Diaphragmen, bei welchen die Kathoden zwar tiefer als die Anoden, aber nicht direkt unter denselben, sondern seitlich versetzt angeordnet sind.

Das Glockenverfahren und seine Vorläufer.

Eine mechanische Vermengung des Anolyten mit dem Katholyten kann auch ohne Zuhilfenahme eines Diaphragmas vermieden werden, wenn man sich, wie in den letztbeschriebenen Verfahren, die Verschiedenheit des spezifischen Gewichtes zunutze macht und Anolyten und Katholyten ruhig übereinander schichtet, lebhaftere Flüssigkeitsbewegungen durch die aufsteigenden Gase durch zweckmäßige Anordnung ausschließt und die Salzlösung von der Anode zur Kathode führt.

Die Elektrolyse ohne Diaphragma hat man auf zwei Wegen zu ermöglichen gesucht, einmal, indem man das Diaphragma durch eine feststehende Flüssigkeitsschicht zu ersetzen trachtete, ein Gedanke, der im D. R. P. Nr. 84 547 W. Beins, ferner Marx' D. R. P. Nr. 46 318, 48 757 u. a. zum Ausdruck kommt, dann aber, indem man das Andringen der Kathodenlauge zur Anode durch Schichtung und durch Gegenstrom der Salzlösung aufzuheben sucht, eine Verfahrensart, die wohl zuerst von den Farbwerken Höchst (vgl. Band I, S. 44), dann besonders von Holland (Brit. P. Nr. 55 25 von 1893, Nr. 12 149 von 1896 usw.) ins Auge gefaßt wurde und welche ihren Hauptrepräsentanten im Glockenverfahren des Österreichischen Vereins für chemische und metallurgische Produktion in Aussig (D. R. P. Nr. 141 187) gefunden hat.

Das Prinzip der Arbeitsweise mit feststehenden Flüssigkeitsschichten hat keine industrielle Anwendung gefunden; es scheiterte in seiner Ausführung daran, daß die Trennung nur dann eine genügende war, wenn die Verbindungswegc einen so hohen elektrischen Widerstand besaßen, daß die Erreichung technisch möglicher Stromdichten nur bei unökonomisch hoher Spannung möglich war. Die Mittelschicht nimmt auch Alkali auf und muß entweder

zeitweise erneuert werden, oder die Elektrolyse muß unterbrochen werden, ehe Alkali zur Anode gelangt. In beiden Fällen ist der Betrieb ein diskontinuierlicher. Die Verwertbarkeit der schwach alkalischen Mittelschichten, die man bei der zuerst genannten Arbeitsweise erhält, ist eine problematische. Technischen Erfolg brachte erst die sorgfältige Durchbildung der wohl von Holland, dann auch von Bein zuerst angebahnten Arbeitsweise im Glockenverfahren, wo man die Schichtung von Katholyten und Anolyten benutzt, das Vordringen der alkalihaltigen schwereren Schicht aber durch die Gegenbewegung der ganzen Flüssigkeitsmasse paralyisiert.¹ Ein Fehler der Anordnungen Beins ist die Speisung unterhalb der Anode und die Seitwärtsbewegung der Schichten, vom Verfahren Hollands unterscheidet sich das Glockenverfahren fast nur dadurch, daß die Speiselösung oberhalb der Anode zugeführt wird, was allerdings für den Erfolg ausschlaggebend ist.

Im Prinzip ist das Glockenverfahren nichts anderes als eine Elektrolyse in U-förmigen Gefäßen, in deren Schenkeln die Elektroden eingesenkt sind, die Kathoden knapp oberhalb der unteren Biegung, die Anoden etwas höher auf der anderen Seite. Um den Elektroden die Möglichkeit zu geben, sich in möglichst geringer Entfernung gegenüberzustehen, stellt man dieses U-förmige Gefäß am besten durch Einsenken einer Glocke in einen äußeren Flüssigkeitsraum her, die Kathode läuft dann um den Glockenrand, die Anode wird im Glockeninnern angeordnet. Die Ausführungsart des Österreichischen Vereins für chemische und metallurgische Produktion in Aussig wurde im D. R. P. Nr. 1.411 87 (I. Band, S. 101 f.) und dessen Figuren so ausführlich erläutert, daß ein Hinweis auf das Patent hier genügt.

Die Anode ist durch vertikale Bohrungen wie ein Sieb durchlöchert, um dem, hauptsächlich an ihrer Unterseite entwickelten Chlorgase freien Abzug zu gestatten. Wären diese Löcher nicht vorgesehen, so würden sich unter der Anode große Gasblasen bilden, die den stromdurchflossenen Querschnitt verkleinern würden, um periodisch und stoßweise seitlich zu entweichen und jedesmal plötzliche und heftige Schwankungen des Flüssigkeitsniveaus hervorrufen, welche die Schichtbildung leicht illusorisch machen könnten. Die Beruhigung der Lösung erfolgt hier natürlich viel leichter als in den Anodenräumen, die durch ein Diaphragma abgeschlossen

1) Cf. Elektrochem. Zeitschrift II. 193, 276 (1895/96); III. 10 (1896).

sind. Dadurch, daß die Kohleanode den Querschnitt der Glocke fast vollständig ausfüllt und dabei die Gase doch ungehindert entweichen läßt, werden schädliche Flüssigkeitsschwankungen erschwert resp. gedämpft. In dem schmalen Zwischenraum, der noch zwischen der Anode und dem Glockenrand frei bleibt, findet auch leichter eine vollständige Vermischung der frischen Lösung mit schon verarmter Badlösung statt. Die Anode muß freilich ganz horizontal angeordnet sein. Eine größere Zahl (in Aussig, wie es heißt 25) solcher Glocken werden in geringen Zwischenräumen parallel in eine größere Wanne getaucht und derart zu einem größeren Bad vereint. Durch ein Rohr stehen die Gasräume der einzelnen Glocken miteinander in Verbindung, das Gas wird aus allen Glocken gleichzeitig in die Chlorkalkkammern abgezogen. Dies muß mit größter Ruhe und ohne jede Druckschwankung vor sich gehen, da sonst abermals Flüssigkeitsschwankungen auftreten würden. Die Kathodenlauge fließt kontinuierlich ab.

Die Vorgänge, die sich bei dieser eigenartigen Elektrolyse abspielen, sind von G. Adolph¹ und von O. Steiner² (freilich nur unter Verwendung von KCl als Elektrolyten) näher beschrieben worden. Es ist klar, daß die OH'-Ionen hier wieder um so lebhafteren Anteil an der Stromleitung nehmen, je höher ihr Zahlenverhältnis zu den Cl'-Ionen steigt, also je alkalireicher die Kathodenlauge, je verdünnter die Chloridlösung wird, und daß dieser Anteil an der Stromleitung *cet. par.* bei mittlerer Temperatur in Kochsalzlösung etwas größer ist, wie in Chlorkaliumlösungen. Von der Anode wandern Wasserstoffionen den Anionen entgegen, denn die Umgebung der Anode ist immer etwas sauer³ und ganz besonders ist sie es, wenn man mit Kohleanoden arbeitet.⁴ Außerdem diffundiert etwas Chlor, doch ist diese Menge, wegen der in konzentrierter Salzlösung sehr geringen Löslichkeit dieses Gases (vgl. S. 6, Band I) nur eine geringe. An bestimmter Stelle treffen nun die H'-Ionen mit den OH'-Ionen zusammen und bilden daselbst eine neutrale Zone, die sich bei richtiger Arbeitsweise scharf genug abhebt, daß man sie in durchsichtigen Glocken durch den Farbenunterschied gegen die gelbgefärbte Chlorlösung leicht erkennen kann. Im ruhenden Elektrolyten würde diese neutrale Zone gegen die Anode wandern, weil der Strom der Wasserstoff-

1) Z. f. Elektrochem. VII, 581; X, 449.

2) *Ib* X, 317.

3) Foerster und Sonneborn, Z. f. Elektrochem. VI, 597.

4) Foerster, Z. f. angewandte Chemie 1901, 647.

ionen doch ein sehr spärlicher ist, im strömenden Elektrolyten würde eine quantitative Stromausbeute (wenn man von den Stromverlusten absieht, welche das gelöste Chlor hervorruft) zu erzielen sein, wenn die Anodenlösung mit der Geschwindigkeit der Hydroxylionen vordringt, ohne daß eine Vermischung der Schichten stattfindet. Ein so schneller, über den ganzen Querschnitt verteilter Gegenstrom, der bei der niederen Stromdichte zur Gewinnung verdünnter Laugen führen würde, ist aber zur Erzielung leidlich guter Stromausbeuten nicht erforderlich. Die Begründung dafür liegt nach Steiner in dem Umstande, daß sich das Konzentrationsverhältnis des Chlorids zum Alkali, vom inneren Rand der Glocke aufwärts, rasch zugunsten des Chlorids verschiebt, so daß immer weniger OH' -Ionen an der Stromleitung beteiligt sind, je mehr man sich der Anode nähert (weil hier immer mehr Chlorionen von oben nachströmen). Die tieferen, alkalireicheren Schichten geben OH' an die oberen ab, die weiter nach der Anode wandern, gleichzeitig gelangen aber viel mehr Chlorionen durch Zufluß dahin, die Beteiligung der OH' -Ionen an der negativen Stromleitung wird deshalb mit fortschreitender Annäherung an die Anode eine geringere und schon bei einer Abwärtsbewegung des Elektrolyten mit einer Geschwindigkeit von etwa 0,1 bis 1 cm pro Stunde erreicht man einen stationären Zustand, in welchem die Ausbeuteverluste nicht wesentlich über 10% steigen. Dies soll aber nicht mehr gelten, sobald die Temperatur eine bestimmte Grenze überschreitet. Oberhalb 50° soll sich nämlich die Diffusionsgeschwindigkeit in solchem Grade erhöhen, daß eine derartige Arbeitsweise unrationell wird (?). Die Badtemperatur darf also nicht höher steigen, damit wird aber auch die ohnehin geringe Stromdichte noch begrenzt.

Die Annahme eines so komplizierten Mechanismus der Elektrolyse ist meiner Ansicht nach überflüssig. Daß man bei mäßiger Gegenbewegung des Elektrolyten auch hier noch ziemlich gute Stromausbeuten erzielt, dürfte seinen Grund darin haben, daß die Zirkulation der Flüssigkeit mit der Stromverteilung korrespondiert. Beide sind nämlich ungleichmäßig über den Querschnitt der Glocke verteilt. Die Stromlinien ziehen sich um den unteren Glockenrand und sind naturgemäß in Nähe der Glockenwandungen am dichtesten, aber auch der Übertritt des Anolyten erfolgt fast ausschließlich an den Rändern, indem die nachrückende Lösung die spezifisch schwereren unteren Schichten fast unberührt unter sich läßt, indes sie unter dem Rand durchkriecht. Bei mäßiger Gegen-

bewegung des Anolyten ist deshalb die Strömungsgeschwindigkeit an den Glockenrändern keine so geringe, als daß sie nicht die OH'-Ionen, die hauptsächlich an diesen Stellen höchster Stromdichte durch Elektrodifusion zur Anode zu dringen suchen, in ihrer Bewegung aufhalten könnte.

Wie bereits mehrfach angeführt wurde, schiebt der Anolyt nicht einfach die Schichten vor sich her, sondern er vermag sich auch bei noch so ruhiger Schichtung ein wenig mit ihnen. Die Anode muß deshalb vom Glockenrand um so weiter abstehen, je konzentriertere Lösungen man herstellt und je höhere Stromdichten man anwendet. Steiner sucht i. c. dieses Detail gleichfalls dadurch zu erklären, daß die Stromleitung der Cl'-Ionen mit

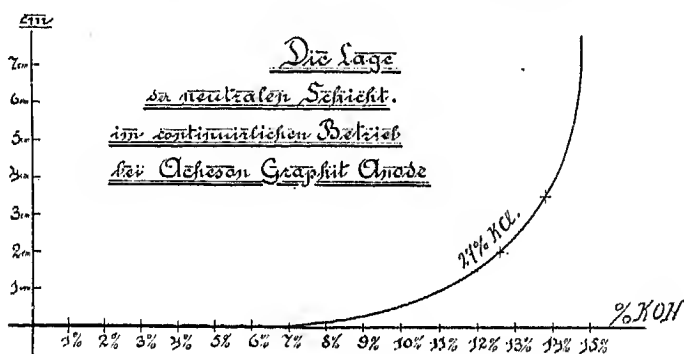


Fig. 43.

zunehmender OH'-Konzentration zurückgedrängt wird; doch scheint mir dies nicht zur Erklärung dienen zu können, da alle Ionen an der Stromleitung teilnehmen, OH'-Ionen auch nicht ihre Ladung etwa an Cl'-Ionen abgeben, sondern bis zur Anode dringen, wenn sie nicht durch Gegenbewegung des Elektrolyten daran gehindert werden.

Bei solcher ungleichmäßiger Strom- und Zirkulationsverteilung ist die Gefahr, daß OH'-Ionen zur Anode gelangen, natürlich größer als bei ganz gleichmäßiger Verteilung über die ganze Fläche. Die Ursache des Sinkens der Ausbeuten bei steigender Badtemperatur dürfte in einer Schlierenbildung zu suchen sein (etwa am Glockenrande, wo die Stromlinien am dichtesten, die Erhitzung der Lösung durch Joulesche Wärme am lebhaftesten ist). Vom theoretischen Standpunkte ist, entgegen der Ansicht G. Adolphs und Steiners, eine wesentliche Verbesserung der Stromausbeuten zu erwarten, wenn alle anderen Bedingungen die gleichen bleiben.

Da sich an Kohlenanoden viel mehr Säure bildet als an Platinelektroden, bildet sich die neutrale Schicht in größerer Entfernung von der Anode, wenn man Graphit verwendet (kompakte Graphitanoden

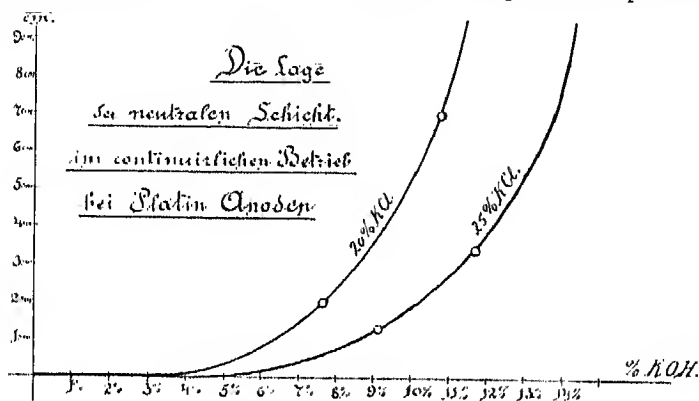


Fig. 44.

dämpfen auch auftretende Schwankungen, hingegen entweicht das Gas ruhiger und in kleineren Blasen an Platinelektroden). Diese Verhältnisse werden nebst dem Einfluß der Konzentration durch die Fig. 43, 44 illustriert, die der zitierten Abhandlung Steiners entnommen sind, während die Änderung der Alkalinität der einzelnen Schichten mit dem Abstände in Zentimeter vom unteren Glockenrande (auf der Ordinate aufgetragen) in Fig. 45 veranschaulicht wird.¹

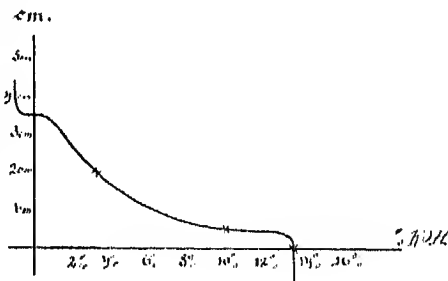


Fig. 45.

Retortenkohle zerfällt bei diesen Versuchen ziemlich leicht, Graphitelektroden bewähren sich aber gut, Platinelektroden sind schon wegen der zu geringen Stromdichte, welche hier zur Anwendung gelangt, von der technischen Verwendung ausgeschlossen.

1) Im D. R. P. Nr. 141187 wird angegeben, daß es bei der praktischen Durchführung des Verfahrens notwendig sei, für jedes Prozent freien Alkalis, das mit der Kathodenlänge abfließen soll, einen Mindestabstand von 0,5 cm der inneren Anodenfläche vom Glockenrande vorzusehen. Obige graphische Darstellung zeigt aber, daß so einfache Beziehungen in Wirklichkeit nicht bestehen, wenn dies auch mit einiger Annäherung im Konzentrationsintervalle von 8 bis 12%, das besonders wichtig ist, zutrifft.

Der Abstand des unteren Glockenrandes vom Boden der äußeren Wanne darf kein zu kleiner sein, weil dies nach Steiners Untersuchungen eine Erhöhung der Spannung nach sich ziehen

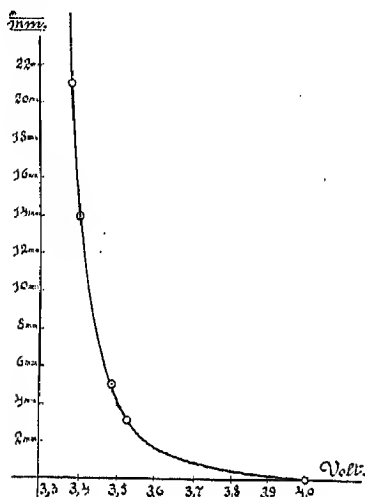


Fig. 46.

würde, wie es in Fig. 46 veranschaulicht wird (auf der Ordinate sind die Entfernungen des Glockenrandes vom Boden aufgetragen). Offenbar ziehen sich die Stromlinien durch einen weiteren Raum und würden durch zu große Annäherung der äußeren Wandung eingeschnürt werden, immerhin reicht eine Entfernung von wenigen Zentimetern schon hin, um eine nennenswerte Widerstandserhöhung des Bades auszuschließen.

Was die Dimensionierung der Glocke betrifft, hat G. Adolph (l. c.) gefunden, daß die Arbeitsbedingungen in schmalen flachen

Glocken günstigere sind als in breiten hohen. Diese Erfahrung wird bei der industriellen Anwendung in Rücksicht gezogen.

Bei seinen Versuchen im kleinen gewann G. Adolph in 27,5prozentiger KCl'-Lösung, bei 7 cm Entfernung der Anode vom Glockenrande, 4 Volt Spannung und einer Stromdichte von 150 Ampere, doppelt normale Kalilauge, die noch 17,5 % KCl enthielt (neben wenig Hypochlorit und Chlorat), mit 82,1 % Stromausbeute; das Chlor war 96,5prozentig und enthielt 2 % CO₂ neben 1,5 % O₂.

Steiner führte (l. c.) längere Versuche aus und beobachtete nach Erzielung konstanter Werte:

Tabelle.

Anode	Dauer der Meßzeit Tage	Entfernung der neutralen Schicht vom Glockenrand mm	% Gehalt der Länge an KOH	Stromausbeute	% Cl im Anodengas	Volt	Stromdichte Amp./m ²
Retortengraphit	2	30	9,15	79,4	91	3,3	89
Kunstkohle von Dr. Lessing	4	15	10,3	85,2	95,4	3,7	200
Achesongraphit	13	20	12,63	91,2	98,5	3,7	200

Als es versucht wurde, die Alkalinität der Kathodenlauge zu steigern, wurden die Graphitelektroden mechanisch angegriffen und die Spannung stieg auf 4,2 Volt.

Die Versuche G. Adolphi waren von kurzer Zeitdauer. Bei einem ununterbrochenen, neunwöchentlichen Versuche beobachtete ich, daß die Ausbeute langsam, aber unverkennbar in den ersten Wochen fällt, während die Spannung ansteigt, Stromdichten über 200 Ampere erhielt ich nur bei Spannungen von mehr wie 4 Volt¹; die Ausbeute ist bei niederen Spannungen (3,5 Volt) etwas besser, doch sind die Stromdichten dann gar klein.

Die Betriebsresultate stehen hinter den Resultaten, die man in Laboratoriumsversuchen mit aller Sorgfalt erhält, zurück. Häußermann berichtet², daß man im großen 10 bis 15 proz. Laugen mit 4 bis 5 Volt und mit Stromausbeuten von 85 bis 90% gewinnen kann. Die Fabrik garantiert aber für längeren Betrieb nur 82% Ausbeute bei derselben Laugenkonzentration, die Elektrolyse soll mit weniger als 4 Volt begonnen werden, die Spannung soll während längerer Betriebsdauer um 0,5 bis 0,7 Volt steigen.

Die Lebensdauer der Graphitelektroden soll im Betriebe eine sehr lange sein, durchschnittlich soll sie 3 bis 4 Jahre erreichen; bedenkt man aber, daß die Stromdichte im Glockenapparat, gering gerechnet, drei- bis viermal kleiner ist als in guten Diaphragmen-Apparaten, so findet man, daß der Verschleiß an Anodenkohlen kein geringer ist.

Der Vorteil der billigen und einfachen Apparatur des Glockenverfahrens wird durch die geringe Stromkapazität der Apparate aufgewogen, die es mit sich bringt, daß man eine viel größere Anzahl Apparate auf größerer Bodenfläche für die gleiche Leistung aufstellen muß. Nach Angaben, die dem Verfasser zugekommen sind, sollen die Glocken in Aussig ungefähr 150 cm Länge und etwa 30 cm Breite bei 15 bis 20 cm Höhe besitzen. Eine solche Glocke soll nur ca. 30 Ampère aufnehmen und ist mit einem komplizierten und sehr penibel zu überwachenden Laugenzufluß ausgestattet. Was das im Betriebe heißt, erhellt daraus, daß eine 1000pferdige Fabrik mehrere 1000 solcher Glocken in Betrieb stellen muß.

1) Die Stromdichten sind in kleineren Apparaten verhältnismäßig höhere (im Verhältnis des Umfanges zur Fläche).

2) Dinglers Polytechn. J. 315, Heft 30.

Dafür, daß ein rationeller, industrieller Betrieb mit dem Glockenverfahren durchgeführt werden kann, hat die Aussiger Fabrik, welche mit ca. 2000 bis 3000 HP. arbeitet, den technischen und sehr anerkennenswerten Beweis erbracht. Andere Anlagen nach diesem Verfahren sind vom Salzbergwerk Neu-Staßfurt und deren Teilnehmer in Bitterfeld resp. Greppin, der A.-G. für Anilinfabrikation und bei Fahlberg & Co. in Westerhüsen errichtet worden, insgesamt dürften ca. 6000 HP. diesen Zwecken dienen.

IIc.

Zellen ohne Diaphragmen, mit Kathoden, die unterhalb der Anode angeordnet und einzeln mit Gasschirmen bedeckt werden.

1. Verfahren Johanns.

Nach dem U. S. A. - Pat. Nr. 724 580 sucht Johanns die Stromdichte dadurch zu erhöhen, daß er, statt die Kathode ringförmig um die Glocke laufen zu lassen, einzelne Drähte oder Stäbe durch dachförmige undurchlässige Streifen abdeckt und direkt unter die Glockenöffnung bringt, derart zwar, daß der an den Kathodenstreifen entwickelte Wasserstoff durch die Rinnen abgeführt wird. Die Anordnung wird durch die Fig. 186 auf S. 251 des I. Bandes versinnlicht, es sollen aber gegenwärtig Kohleanoden angewendet werden, die den Zellenquerschnitt fast vollständig ausfüllen.

Johanns verwendet viel Sorgfalt auf die Verteilung der Speiselösung über den Badquerschnitt und die Patentbeschreibung hat diese zum wesentlichen Inhalt. Wie die Kathodenlösung abgezogen wird, ist nicht beschrieben; anscheinend wird sie im Unterteil des Badgefäßes seitlich abgezogen.

Die undurchlässigen Rinnen, welche über die Kathodenstreifen gestürzt sind, bleiben an beiden Enden offen, es dürfte sich daher die Seitenbewegung des Gases auch der Flüssigkeit mitteilen, auch steht es zu befürchten, daß die Änderungen des Gasvolumens in den verkehrt dachförmigen Rinnen Niveauschwankungen hervorrufen können; um diese Beunruhigung der Flüssigkeit zu dämpfen, sollen die Austrittsöffnungen für den Wasserstoff aus den Rinnen stark verengt sein.

Wie ich höre, sollen die Zellen Johanns in der Anlage Ammendorf der Chem. Fabrik Magdeburg-Buckau seit 8 Jahren mit 2000 HP. in Verwendung stehen und befriedigend arbeiten. Johanns soll in dieser Anlage beschäftigt gewesen sein.

Die Konstruktion Johanns ermöglicht die Verwendung größerer Einheiten als das Glockenverfahren; die Stromdichte dürfte in denselben cet. par. dieselbe sein, die Ausbeute keinesfalls höher.

Eine ähnliche Anordnung, die indes hinsichtlich der Zirkulation und Speisung verschieden ist, findet man in den älteren Brit. Pat. Nr. 5694 und 12857 (1893) von Richardson (siehe I. Band, S. 162 f., 164).

2. Zelle Beins.

Bemerkenswert ist auch der Vorschlag W. Beins (D. R. P. Nr. 107917 vom 19. April 1898), über die Kathode einen schrägliegenden Rahmen (oder Kasten mit Ausschnitten an den Seitenflächen) zu stürzen, der mit einer Membrandecke versehen ist, um die Kathoden unter den Anoden anzuordnen und die Stromdichte erhöhen zu können. Der Elektrolyt soll in einer Seitenbewegung an der Kathode vorbeigeführt werden. Diese Art der Zirkulation ist, wie ich mich überzeugt habe, recht unvorteilhaft, die Ausbeuten sind relativ gering, die Gasentwicklung ruft Niveauschwankungen der Lösung hervor, welche einer rationellen Schichtung entgegenwirken. Technische Anwendung hat dieser Vorschlag, meines Wissens, nicht gefunden.

3. Billiter (Billiter-Leykam)-Zelle.

Neuerdings hat J. Billiter Zellen konstruiert, bei welchen die Kathoden ohne Diaphragma unter den Anoden angeordnet werden. Der Wasserstoff wird durch schlauchförmige, stromdurchlässige Gasschirme abgeleitet, die über die einzelnen stabförmigen Kathodenelemente gezogen sind. Die Anordnung ist im Brit. Pat. Nr. 11693 v. J. 1910 (siehe I. Band, S. 196 ff) so ausführlich beschrieben und durch die Figuren erläutert, daß sie an dieser Stelle nicht wiederholt zu werden braucht.

Die industriell verwendeten Zellen unterscheiden sich von den dort beschriebenen nur in unwesentlichen Details. Der Vorteil dieser Konstruktion besteht nach Ansicht des Anmelders darin, daß die Beunruhigung der Flüssigkeitsschichten durch die in der Kathode entwickelten Gase dadurch verhindert wird, daß sie auf den Inhalt der Schläuche lokalisiert bleibt, welche die Kathoden unmittelbar umgeben, so daß sie sich dem übrigen Zelleninhalte nicht mitteilen können. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß man hohe Stromdichten und große Badeinheiten verwenden kann (bis zu 4000 Ampère Stromkapazität) um doch dabei eine ebenso einfache Betriebsweise beobachten zu können wie beim Glockenverfahren; denn der Schlamm, der sich aus dem Elektrolyten abscheidet, fällt ungehindert zu Boden. Es wird kein Diaphragma verwendet, dessen Durchlässigkeit mit der Zeit veränderlich ist usf.

Da die Geschwindigkeit des Lösungsabflusses der Speisegeschwindigkeit entspricht, kann man die Konzentration der gewonnenen Ätznatronlösung beliebig regeln, was wohl bei schwankenden Badbelastungen wichtig ist. Um das Abgleiten des Schlammes bei den Kathodenschläuchen zu befördern, werden die Schläuche nicht derart angeordnet, wie es auf der Fig. 151 auf S. 200 des I. Bandes sichtbar ist, sondern die Kathoden werden um 180° gedreht, so daß die Kante nach oben ragt. Von diesen Kanten fallen die Seitenflächen steil ab, so daß sich Schlamm auf denselben nicht absetzen kann.

Die Zelle kann mit und ohne Heizung verwendet werden.

Ihre erste technische Anwendung hat sie in der Zellulosefabrik Gratwein der „Leykam-Josefsthal-A.-G. für Papier- und Druckindustrie“ gefunden, aus diesem Grunde nannte Billiter diese Zelle Billiter-Leykam-Zelle.¹ Sie wird dort zum Betriebe einer größeren Anlage, welche der Herstellung von Ätznatron neben Bleichkalklösung dient, verwendet, nachdem sie in dieser Fabrik in einer Versuchsanlage durch längere Zeit erprobt wurde. Über die Resultate dieser Versuche ist von der genannten Firma ein Protokoll aufgesetzt worden, dessen Inhalt im folgenden Schlußpassus resümiert wird:

„Die Zelle hat sich im Betriebe als äußerst einfach und betriebssicher erwiesen; dieselbe braucht so gut wie keine Bedienung, da sowohl der Zufluß der Salzlösung, als auch der Abfluß der gebildeten Ätznatronlauge, sowie ferner auch das Entweichen des Chlorgases aus der Zelle und das Absorbieren des Chlorgases im Turm automatisch vor sich geht. Bei den Versuchen wurde käufliches, nicht gereinigtes Steinsalz verwendet und hat sich hierbei ein Anstand nicht ergeben; vielmehr scheiden sich die Verunreinigungen des Salzes als Schlamm ab, welcher die Elektrolyse in keiner Weise störte. Im Laufe der Versuchsperiode konnte keine Spannungserhöhung der Zelle beobachtet werden, ein Zeichen dafür, daß der Schlamm sich nicht in schädlicher Weise auf den Kathodenschläuchen absetzt.“

„Die Ausbeuteziffern übertreffen die garantierten Zahlen im Sinne einer besseren Leistung um ein beträchtliches. Mit Heizung wurde eine Ausbeute von 6,85 kg per Kilowatttag garantiert, während unter den richtigen Arbeitsbedingungen vom 5. Mai bis 10. Juni a. c. 9,537 kg Chlor per Kilowatttag neben der entsprechenden Menge Ätznatron erzielt wurde und wobei die Ätznatronkonzentration bis auf $12\frac{1}{2}\%$ getrieben worden ist.“

1) Vgl. auch österr. Chemikerzeitung 1912, Heft Nr. 16, S. 213.

Es dürfte sich empfehlen, im folgenden eine Beschreibung der Gratweiner Anlage mitzuteilen, die von Herrn Ingenieur Josef Nußbaum verfaßt ist, der bei der Errichtung mit tätig war.

Die oben bereits erwähnte Anlage zur elektrolytischen Zerlegung von Steinsalz zwecks Erzeugung von Chlor bzw. Chlorkalklösung und Ätznatron wurde für eine tägliche Produktion von ca. 2000 kg Chlorgas neben der entsprechenden Menge Ätznatron errichtet.

„Die Anlage selbst (s. Fig. 47) besteht aus einer großen Bäderhalle aus Betoneisenkonstruktion, einem direkt daran angebauten Umformerhaus und einem ebenfalls angebauten Gebäude für das Eindampfen und Schmelzen des erhaltenen Ätznatrons.

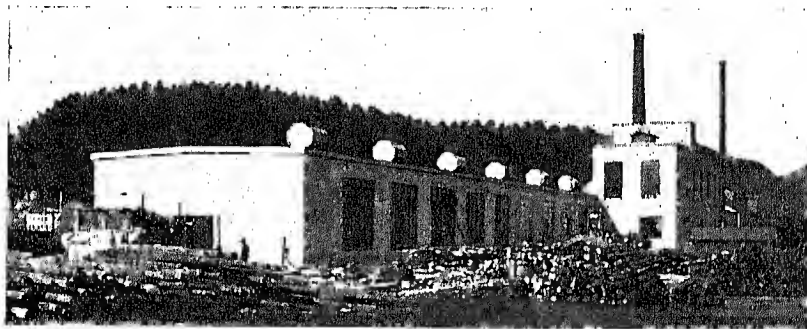


Fig. 47.

Das Chlorgas wird durch eine lange Rohrleitung zu einem Absorptionsturm geleitet, woselbst es mit Kalkmilch zu direkt verwendungsfähiger Chlorkalklösung verarbeitet wird.

Herstellung der Salzlösung.

Die Salzlöseeinrichtung ist in einem an die Bäderhalle direkt angebauten Raum untergebracht und besteht aus zwei langen, direkt aneinander gebauten und durch Holzquerwände unterteilten flachen Lösegefäßen aus Beton (Fig. 48). — Das Salz wird auf einer Fabrikkleinbahn vor die Salzlösegefäße gefahren und in die einzelnen, durch die Holzzwischenwände gebildeten Abteilungen der Salzlöseeinrichtung eingebracht, und zwar direkt in großen Stücken, wie sie aus dem Salzbergwerk Wieliczka ankommen. Diese gesamten Salzlösegefäße fassen rund ein Waggon (10,000 kg) Salz.

Zum Lösen des Salzes wird an einem Ende der Salzlösevorrichtung Wasser einfließen gelassen, und am anderen Ende fließt

direkt reine, klare, nahezu gesättigte (spez. Gew. 1,20) Salzlösung in das Vorratsgefäß für Salzlösung ab, und wird von hier mittels einer Pumpe in das hochgestellte, eigentliche Speisegefäß gepumpt, von wo sie den Elektrolyseuren zufließt.

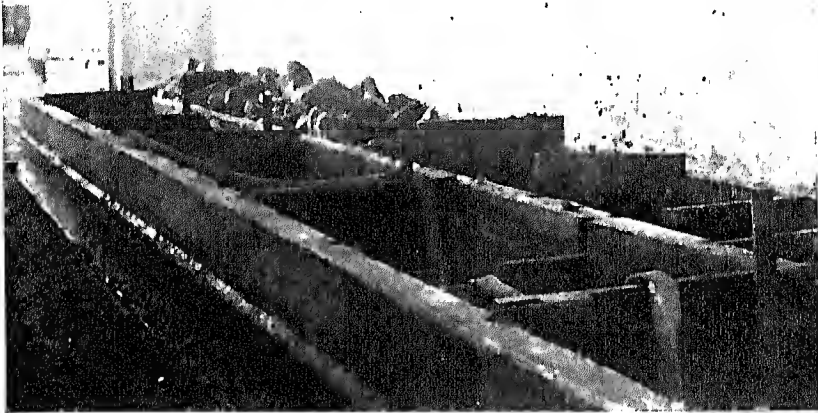


Fig. 48.

Elektrolyseuranlage.

Die Elektrolyseuranlage (Fig. 49) besteht aus zwei Batterien von je 28 Zellen. Die einzelnen Zellen sind in vier gleichen, parallelen Reihen zu je 14 Zellen aufgestellt.

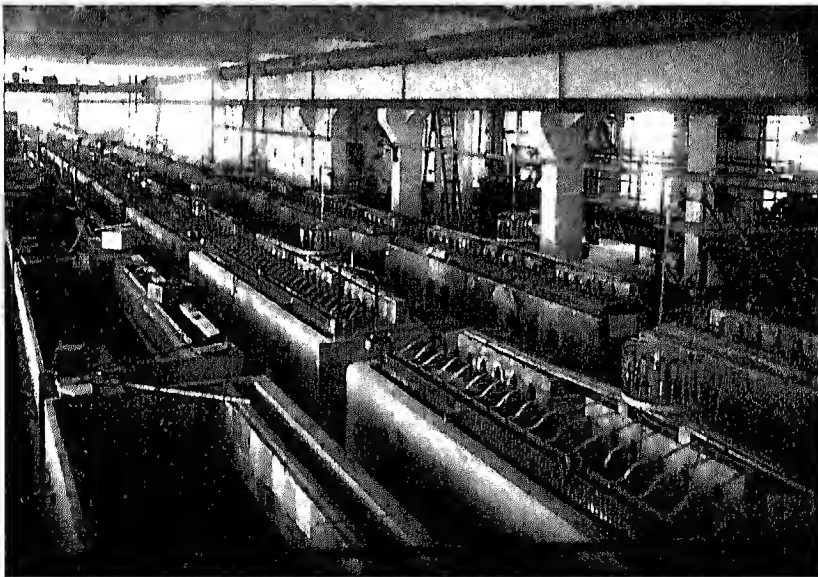


Fig. 49.

Zwischen den Zellen ist genügend Raum vorhanden, um zu jeder einzelnen Zelle überall bequem dazu gelangen zu können, obwohl dies gerade bei der Zellenkonstruktion, die so gut wie

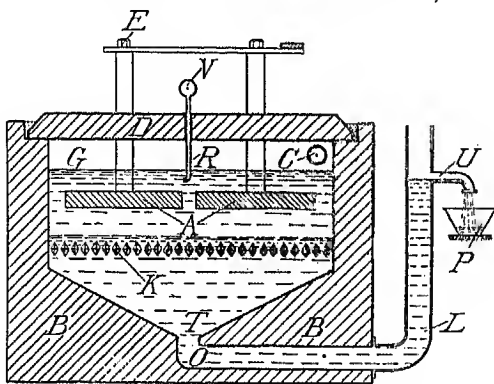


Fig. 50.

gar keine Bedienung braucht (normal ist für die Aufsicht dieser ganzen großen Anlage nur ein Mann vorhanden), nicht unbedingt erforderlich wäre.

Der Elektrolyseurraum wird durch einen an einem Ende auf einem erhöhten Podest aufgestellten Ventilator ventiliert. Die

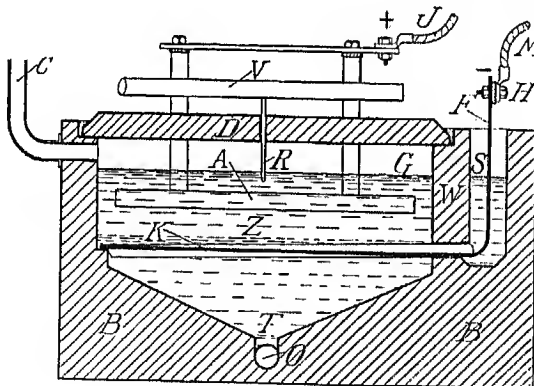


Fig. 51.

Ventilation hat gleichzeitig den Zweck, auch das gebildete Wasserstoffgas, welches keinerlei Verwendung findet, aus der Bäderhalle zu entfernen.

Die Elektrolyseure selbst bestehen aus isoliert aufgestellten Betongefäßen B (Fig. 50 und 51), die innen, an jenen Stellen, wo Chlorgas bzw. chlorhaltige Salzlösung mit den Wänden in Be-

rührung kommt, mit Steinzeugplatten ausgekleidet sind. Diese Gefäße sind durch Betondeekel gasdicht geschlossen. Zur Abdichtung dient ein Glaserkitt-ähnlich zusammengesetzter, nicht erhärtender Kitt.

Durch die Deckel sind runde Kohlenstäbe durchgeführt, die zur Zuführung des elektrischen Stromes zu den Anodenkohlen dienen, ferner sind für die Speisung der Zelle, für Thermometer, Manometer usw. Öffnungen im Deckel vorhanden. Das Chlorabzugsrohr *C* hingegen ist in die Seitenwand der Zelle eingesetzt, um die Zelle stets bequem und leicht öffnen zu können, ohne irgendwelche Rohrleitungen usw. entfernen zu müssen.

Die Konstruktion der Zellen ist auf den nebenstehenden Fig. 50 und 51 schematisch dargestellt.

Die Anoden bestehen aus horizontal angeordneten Platten *A* aus Achesongraphit. In einem gewissen Abstand von den Anoden sind unter diesen rostartig angeordnete Kathoden *K* ebenfalls horizontal angebracht. Zur Ableitung des Wasserstoffgases nach der Seitenkammer *S* dienen dachförmige, aus gespanntem Asbestgewebe hergestellte Gasschirme, welche die Kathoden allseitig umschließen und welche in der Seitenkammer *S*, sowie höchstens auch stellenweise an der Unterseite offen sind. Zwischen den einzelnen Gasschirmen, welche die rostartigen Kathoden umschließen, sind Zwischenräume frei gelassen, welche den Durchtritt des Elektrolyten, sowie auch des, etwa aus den Verunreinigungen des Salzes gebildeten Schlammes, gestatten. Infolge der dachförmigen Ausbildung der Gasschirme kann sich auf diesen kein Schlamm absetzen, so daß der elektrische Widerstand der Zelle und somit auch die Elektrolysenspannung konstant bleibt, während bekanntlich die Elektrolysenspannung (konstante Stromstärke vorausgesetzt) bei allen Diaphragmenverfahren, insbesondere auch bei den Verfahren mit Filterdiaphragmen mit der Zeit ganz erheblich ansteigt.

Die Speisung jeder einzelnen Zelle erfolgt in der bekannten, bei allen Zellkonstruktionen mit horizontaler Schichtung des Elektrolyten üblichen Art oberhalb der Anoden, von der gemeinsamen Speiseleitung *V* aus, durch eine entsprechende Anzahl von Glasröhren *R*, so daß eine möglichst gleichmäßige Verteilung der frisch zugeführten, nahezu gesättigten Salzlösung über den ganzen Querschnitt jeder Zelle erreicht wird. Der Vorgang bei der Elektrolyse selbst ist bereits beim Engl. Pat. Nr. 11693 v. J. 1910, I. Teil, S. 202 ausführlich beschrieben worden.

Die schwerste, unterste, alkalireichste Schichte die sich während der Elektrolyse bei T ansammelt, fließt durch die Öffnung O , das Rohr L und den Überlauf U nach der Sammelrinne P ab. Durch diese Art des Laugenabflusses wird es erreicht, daß ohne jede Regulierung des Ablaufes stets ebensoviel Lauge abfließt, wie Salzlösung zufließt. Der Zufluß der Salzlösung erfolgt ebenfalls selbsttätig, ohne daß eine besondere Regulierung mittels an den einzelnen Verteilrohren angebrachter Hähne oder dgl. erforderlich wäre.

Auf jeder der einzelnen Zellen sind seitwärts zwei in der Fig. 49 deutlich sichtbare Kupferschienen (für den positiven und den negativen Pol) derart angebracht, daß man die Deckel unbehindert abheben kann; an diese Kupferschienen sind die Stromzuführungen zu den Anoden bzw. zu den Kathoden angeschlossen. Die erwähnten Kupferschienen der einzelnen Zellen sind untereinander durch Kupferbügel so miteinander verbunden, daß alle Zellen einer Batterie hintereinander geschaltet sind.

Die für den Betrieb der Anlagen erforderliche elektrische Energie wird durch eine Fernleitung von der bei Peggau befindlichen Wasserkraftanlage in Form von Drehstrom erhalten. Zur Umformung des Drehstromes in Gleichstrom dienen Transformatoren und daran angeschlossene Umformer. Von der Gleichstromseite der Umformer wird der elektrische Strom einer Schalttafel mit den erforderlichen Schaltapparaten und Meßinstrumenten und von da den beiden Elektrolyseurbatterien direkt zugeführt.

Absorptionsanlage.

Die Absorptionsanlage ist in der Papierfabrik selbst, also ziemlich entfernt von der Elektrolyseuranlage, aufgestellt. Das Chlorgas wird der Absorptionsanlage durch eine unterirdisch gelegte Rohrleitung zugeführt.

Zur Herstellung der Chlorkalklösung wird das Chlorgas in einem Absorptionsturm (Fig. 52) durch verdünnte Kalkmilch absorbiert. Diese Kalkmilch wird durch Löschen von gebranntem Kalk hergestellt und zirkuliert ständig zwischen einem besonderen Bassin und dem erwähnten Absorptionsturm.

Über die Konstruktion des Absorptionsturmes können wegen noch schwebender Patentanmeldungen nicht nähere Details angegeben werden. Es mag nur bemerkt werden, daß die Absorption kontinuierlich erfolgt, ohne irgendwelche Druckschwankungen in der Rohrleitung zu verursachen und daß zur Prüfung

der Leistungsfähigkeit dieser seinerzeit aufgestellten Chlor-Absorptionseinrichtung, mehrere Tage hindurch, in je 10 Stunden je rund 1000 kg Chlor (aus Bomben) absorbiert wurden. Die Bomben wurden vor und nach der Entleerung genau gewogen; ebenso wurde die fertige Chlorkalklösung genau gemessen und darin der Gehalt an Hypochlorit analytisch festgestellt. Hierbei konnten außerhalb der Versuchsfehler liegende Differenzen nicht festgestellt werden. Es wird also das zugeleitete Chlor praktisch quantitativ in Kalziumhypochlorit übergeführt. Irgendwelche schädliche Rückwirkung auf die Schichtung des Elektrolyten in den Elektrolyseuren ist bei dieser Absorptionsvorrichtung ganz ausgeschlossen. Diese Absorptionsvorrichtung besitzt demnach gegenüber der vom Verfasser (Nußbaum) seinerzeit angegebenen, von Siemens & Halske ausgeführten gleichfalls mit einem Absorptions-turm arbeitenden Vorrichtung (vgl. S. 156) erhebliche Vorteile; ebenso dürfte dieselbe der von R. Carl ausgearbeiteten, ebenfalls von Siemens & Halske angewendeten Methode des Einpressens von Chlorgas in die Kalkmilch in mancher Beziehung überlegen sein.

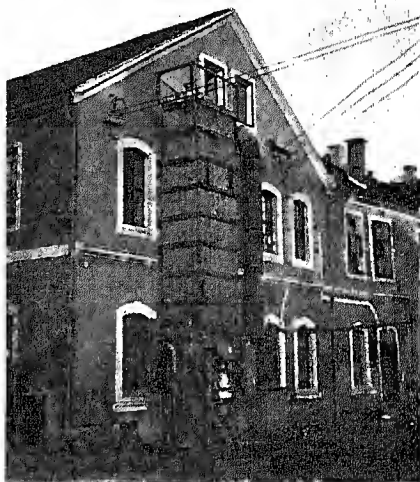


Fig. 52.

Die fertige Chlorkalklösung wird in dem Bassin selbst, in welches sie aus dem Turm abfließt, klären gelassen und klare Lösung wird dann direkt zum Bleichen von Sulfitzellulose, Papierstoff usf. verwendet. Um den Betrieb kontinuierlich zu gestalten, ist eine größere Anzahl von derartigen Bassins vorhanden und wird nur mittels Ventilen die Verbindung zwischen dem Chlorkalkbassin und dem Turm nach Bedarf hergestellt.

Ein Teil des elektrolytisch erzeugten Chlorgases soll ferner künftig auch in der Gasbleiche Verwendung finden. Dies würde den Vorteil mit sich bringen, daß die Absorption des Chlorgases durch Kalkmilch ganz entfällt und daß mithin zur Absorption erforderlicher Kalk erspart wird.

Verdampfanlage.

Die in den Elektrolyseuren erzeugte Ätznatronlösung fließt aus diesen, wie erwähnt, durch Rohre mit daran anschließenden Rinnen in ein unterirdisch aufgestelltes Sammelbassin ab. Sie enthält etwa 12 bis 13 % Ätznatron und wird in besonderen, von den Skodawerken gelieferten Vakuum-Verdampfapparaten (nach L. Kaufmann) auf 50° Bé eingedampft. Vorhanden sind zwei Vorverdampfer aus Schmiedeeisen, die in Doubleeffet geschaltet sind, und ein Fertigverdampfer aus Gußeisen. Beim Eindampfen der Lauge scheidet sich das noch unzersetzte, in der Lauge gelöst enthaltene Salz aus; es wird in besonderen Salzabscheidern von der Lauge getrennt und ausgewaschen. Das ausgewaschene Salz wird im Wasser gelöst und zur Speisung der Elektrolyseurzellen wieder verwendet. Etwa nach dem Auswaschen und Lösen noch darin enthaltenes Ätznatron wird mit Salzsäure neutralisiert.

Die auf 50° Bé eingedampfte, nahezu salzfreie Lauge gelangt aus dem Fertigverdampfer in eiserne Vorratsbehälter, wo sich noch etwas Salz absetzt, und von hier in den Vorschmelzkessel, wo sie weiter entwässert wird, um schließlich in den Fertigschmelzkessel zu gelangen, in welchem das restliche Wasser ausgetrieben wird.

Das erzeugte Ätznatron wird zum Teil im eigenen Betrieb verwendet; zum Teil gelangt es als Lauge von 50° Bé, der Rest als festes Ätznatron in den Handel.“

Namensverzeichnis.

A.

Acheson 2, 132, 166, 168
Adolph, G. 164, 166, 168f.
Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation 170
Allen 120, 121
American Electrolytic Co. 120
Aschersleben, Kaliwerke 148, 151

B.

Badische Anilin- u. Sodafabrik 12, 41
Baekeland 123ff., 146
Bein 162f., 172
Bergmeister 12, 119
Bevan 138f.
Billiter 8, 9, 41, 58, 145ff., 172ff.
Bird 8, 11, 118, 120ff., 126f., 129f., 135, 138, 145
Bleach and Caustic Process Company 112.
Bosnische Elektrizitäts-A.-G. 151
Breuer 11
Brigl 12, 119
Burckhardt-Weiß 54f.
Burgess Sulphite Fibre Co., 139, 141

C.

Carl, R. 179
Carmichael 8, 141ff., 147
Castner 43
Chalandre 108f.
Chemische Fabrik Magdeburg-Buckau 171
Clarion Paper mill. 130
Compania Elettrochimica de Flix 106
Cross 138f.
Cuise-Lamotte 107
Cumberland Mills 142

D.

Development and Funding Co. 125
Dinglers Polytechnisches Journal 169
Donald Mc. 8, 128, 130, 135
Duisburger Kupferhütte 11

E.

Elektrochemische Werke 12, 58, 107
Electrochemical Alkali Co. 11
Elektron siehe Griesheim
Ertel 12

F.

Fahlberg & Co. 170
Farbwerke Höchst 111, 151, 162
Finlay 133ff.
Foerster 164

G.

Gay-Lussac 62
Gobain 118
Griesheim Elektron, Chemische Fabrik, 2, 7, 10, 11ff., 130ff.

H.

Haber 142
Häußermann 169
Hargreaves 8, 111ff., 126f., 129f., 135, 138, 145
Harrison 119
Heraeus 65
Hoepfner 11
Holland 162f.
Hooker Electrochemical Co. 122, 125
Hulin 120
Hurter 80

J.

Johanns 10, 171f.
Joule 166

K.

Kaufmann 57, 157, 180
Keilmann 31
Kellner 43 ff., 105, 133, 151
Kershaw 116
Kittler 24
Kunheim 12

L.

Lang 12
Lessing 168
Le Sueur 8, 138 ff., 144 ff.
Leykam-Josefsthal A.-G. 172 f.
Lunge 88

M.

Marx 162
Matthes 11
Moore 120 f., 127
Mount Morgan 131

N.

Neu-Staßfurt, Salzbergwerk 171
Nußbaum 174, 179

O.

Österreichischer Verein für chemische
und metallurgische Produktion 162 f.
Oettel 40
Outhenin 108 f.

P.

Parnicke 12
Parson 141
Penot 87 f.
Pukall 41

Q.

Quincy 120

R.

Richardson 172
Ridlon 120
Roberts Chemical Co. 135

S.

Salzbergwerk Neu-Staßfurt siehe
Neu-Staßfurt
Schaarschmidt 89 f.
Scheid, Dr. B. 10, 11, 108
Schuckert & Co. 24, 26, 28
Siemens 145
— & Halske 151, 178
— & Schuckert 26
Sinding-Larsen 69
Skodawerke 180
Société Anonyme Suisse de l'Industrie
Electrochimique 109
Società Italiana Elettrochimica 109
Solvay 43 f., 105
Sonneborn 164
Spiro, Ignatz & Söhne 151
Standart and Colorado City Chlori-
nation works 130
Steiner 164 ff.
Stroof 12
Sulzer, Gebr. 29 f.

T.

Townsend 3, 8, 121, 127

U.

United Alkali Co. 151

V.

Völker 31

W.

Waite-Fabrik 139
Weber 11 f.
West-Virginia Pulp Co. 11 f., 115

Z.

Zellulosefabrik Brigl & Bergmeister
siehe Brigl, Bergmeister
Zellulosefabrik Gratwein siehe
Leykam-Josefsthal A.-G.

